

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP411288738A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11288738 A

TITLE: SOLID ELECTROLYTIC BATTERY AND ITS MANUFACTURE

PUBN-DATE: October 19, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KATO, IKUO	N/A
KAHATA, TOSHIYUKI	N/A
YANAI, MASAHIRO	N/A
FUJII, TOSHISHIGE	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RICOH CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10105514

APPL-DATE: April 1, 1998

INT-CL (IPC): H01M010/40, H01M004/04 , H01M004/62 , H01M006/18 , H01M006/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily and inexpensively realize high mechanical strength, high thermal stability, low interfacial resistance, and high ion conductivity, in a solid electrolytic battery.

SOLUTION: On the surface opposed to a solid electrolyte layer having chemical bridged parts respectively carried by a positive electrode and a negative electrode, an adhering electrolyte layer bridging them each other is provided. Construction materials of the adhering electrolyte layer are preferably a vinylidene fluoride skeleton, an acrylonitrile skeleton, and an acrylic skeleton included in its high polymer matrix. The adhering electrolyte layer is formed by holding its raw material liquid by at least one surface of the solid electrolyte layer of the positive electrode side or the negative electrode side, and by gelatinizing the raw material liquid by natural-cooling, heating, or irradiation of energy rays such as light or electron rays, etc. Gelation under the condition that the raw material liquid is impregnated into a separator is also possible. Thus, the high-performance lithium secondary battery is constituted.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2000-042350

DERWENT-WEEK: 200011

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electrode for solid electrolyte cell - includes raw material liquid between opposing surfaces of solid electrolyte layers

PATENT-ASSIGNEE: RICOH KK[RICO]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0105514 (April 1, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11288738 A	October 19, 1999	N/A	013	H01M 010/40

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11288738A	N/A	1998JP-0105514	April 1, 1998

INT-CL (IPC): H01M004/04, H01M004/62, H01M006/18, H01M006/22, H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11288738A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A raw material liquid is interposed between the opposing surfaces of solid electrolyte layer having a chemical bridge portion.

USE - In solid electrolyte cell.

ADVANTAGE - By using solid electrolyte layers as the main body, thermal stability is improved. By making the solid electrolyte layer of the adherent portion compose a separator, the mechanical strength is improved. Ionic conductivity is improved. Using the gelling method, enables raw material liquid to be manufactured after an appropriate time, thereby improving efficiency. Simplifies manufacturing process.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: ELECTRODE SOLID ELECTROLYTIC CELL RAW MATERIAL LIQUID
OPPOSED
SURFACE SOLID ELECTROLYTIC LAYER

DERWENT-CLASS: A85 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06A; L03-E01C;

EPI-CODES: X16-A; X16-A02; X16-B01F; X16-E01G; X16-E09;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0000

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; Q9999 Q7409 Q7330 ; B9999 B4682
B4568 ; B9999 B4091*R B3838 B3747

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-011611

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-032107

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288738

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B
4/04		4/04	A
4/62		4/62	Z
6/18		6/18	E
6/22		6/22	C
審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 13 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-105514

(22) 出願日 平成10年(1998)4月1日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 加藤 幾雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 加幡 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 谷内 將浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体電解質電池において、高い機械強度、高い熱的安定性、低い界面抵抗、高いイオン伝導度を簡便かつ安価に達成する。

【解決手段】 正極と負極の各々に担持された化学的架橋部を有する固体電解質層の対向面に、これら同士を架橋する密着用電解質層を配する。密着用電解質層の構成材料としては、その高分子マトリクスにフッ化ビニリデン骨格、アクリロニトリル骨格、アクリル骨格を含むものが特に好適である。密着用電解質層を形成するには、その原料液を正極側または負極側の固体電解質層の少なくとも一方の表面に保持させ、自然放冷、加熱、あるいは光や電子線等のエネルギー線照射により該原料液をゲル化させる。原料液をセパレータに含浸させた状態でのゲル化も可能である。高性能のリチウム二次電池を構成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学的架橋部を有する固体電解質層が正極活物質層の少なくとも表面に保持されてなる正極と、化学的架橋部を有する固体電解質層が負極活物質層の少なくとも表面に保持されてなる負極とが、これら双方の固体電解質層同士を対向させるごとく積層された固体電解質電池であって、前記双方の固体電解質層の対向面には、これら固体電解質層同士を架橋する密着用固体電解質層が介在されていることを特徴とする固体電解質電池。

【請求項2】 前記密着用固体電解質層が化学的架橋部を主に有することを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項3】 前記正極に保持される固体電解質層、前記負極に保持される固体電解質層、および前記密着用固体電解質層の少なくともいずれかが、セパレータに担持されていることを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項4】 前記密着用固体電解質層がその高分子マトリクスの少なくとも一部にフッ化ビニリデン骨格またはアクリロニトリル骨格の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項5】 前記正極に保持される固体電解質層、前記負極に保持される固体電解質層、および密着用固体電解質層の少なくともいずれかが、その高分子マトリクスの少なくとも一部にアクリル骨格を含むことを特徴とする請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項6】 前記アクリル骨格にエチレンオキシド基が結合されていることを特徴とする請求項5記載の固体電解質電池。

【請求項7】 化学的架橋部を有する固体電解質層を、正極の正極活物質層および負極の負極活物質層の少なくとも表面にそれぞれ形成する第1工程と、高分子材料もしくは重合性化合物の少なくとも一方を含む原料液を前記正極側または負極側の固体電解質層の少なくとも一方の表面に保持させる第2工程と、前記正極側および負極側の固体電解質層同士を対向させるごとく前記正極と前記負極とを積層する第3工程と、前記原料液をゲル化させて密着用固体電解質層を形成する第4工程とを有することを特徴とする固体電解質電池の製造方法。

【請求項8】 前記第2工程では高分子材料を溶解状態で含有する前記原料液を前記固体電解質層の表面に塗布し、前記第4工程では前記原料液を自然放冷することによりゲル化を進行させることを特徴とする請求項7記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項9】 前記第2工程では前記原料液を前記固体電解質層の表面に塗布し、

前記第4工程では加熱またはエネルギー線照射の少なくと

もいずれかを行ってゲル化を進行させることを特徴とする請求項7記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項10】 前記第2工程では、前記原料液を含浸させたセパレータを前記固体電解質層の表面に載置することを特徴とする請求項7記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項11】 前記第1工程では、高分子材料もしくは重合性化合物の少なくとも一方を含有する原料液を前記正極活物質層および前記負極活物質層のそれぞれの表面に塗布し、自然放冷、加熱またはエネルギー線照射の少なくともいずれかを行って該原料液をゲル化させることにより前記固体電解質層を形成することを特徴とする請求項7記載の固体電解質電池の製造方法。

【請求項12】 前記第1工程では、前記原料液を含浸させたセパレータを前記正極活物質層または前記負極活物質層の少なくともいずれかの表面に載置することを特徴とする請求項11記載の固体電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質電池に関し、特に十分な機械強度、熱的安定性、低い界面抵抗、高いイオン伝導度を併せ持つ高性能の固体電解質電池と、その簡便な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、薄型化、軽量化の急速な進展に伴い、これらの電力を支える電池にも小型計量化、および高エネルギー密度化が要求されている。リチウム、マグネシウム等の軽金属を負極活物質とし、フッ化炭素、酸化銅、二酸化マンガン、リチウム・コバルト酸化物(LiCoO₂)、リチウム・ニッケル酸化物(LiNiO₂)等を正極活物質とする非水電解質電池は、かかる要求に応え得る電池として知られている。非水電解質電池には、上記の軽金属と反応しない様、有機溶媒に電解質塩を溶解させた電解液を使用したものが多い。しかし、液体を用いている限りは電解液の漏れ、あるいは有機溶媒の揮発による電池内の乾燥が懸念される他、電池容器内で電解液の偏りによりセパレータが部分的に乾燥すると、このことが内部インピーダンスの上昇あるいは内部短絡を招く原因となっていた。

【0003】これらの欠点を解決できる電池として、固体電解質電池が提案されている。この電池は、典型的にはオキシエチレン鎖やオキシアロピレン鎖からなる高分子マトリクスに無機塩を固溶させた高分子電解質を用いたものである。しかし、この固溶体は加工性や成形の自由度に優れているものの、完全な固体であるためにそのイオン伝導度は室温で10⁻⁵S/cmのオーダーと、通常の非水電解液に比べて3桁ほど低い。このため、従来より固体電解質電池のイオン伝導度を改善するための様々な工夫がなされている。たとえば、高分子マトリクスの骨格構造を樹状とすることにより、イオン伝導度を

10^{-4} S/cm のオーダーに改善した例が知られている。

【0004】特開昭54-104541号公報には、有機電解質にポリメタクリル酸メチルの粉末を加熱溶解するか、あるいはポリメタクリル酸メチルのモノマーを溶解した有機電解質に重合開始剤を添加して得られる半固体（ゲル）状の有機電解質が開示されている。これらの有機電解質のイオン伝導度は、 10^{-4} S/cm のオーダーである。

【0005】特開昭63-94501号公報には、アクリロイル変成ポリアルギレンオキシドと無機イオンの塩とを含む液状組成物に紫外線や可視光線を照射して硬化させるイオン伝導性固体電解質の製造方法が開示されている。この方法で得られる有機電解質のイオン伝導度は、 $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ のオーダーである。

【0006】さらに、米国特許第5,607,485号には、高分子を有機電解液に溶解させて得られたゲル状物質から溶媒を一旦除去してキセロゲルを得、これに再び溶媒または電解質塩を含む電解液を浸透させて再びゲル化させる方法が開示されている。実際の電池の製造に際しては、正極、負極それぞれの表面に上記キセロゲルを形成した後、これらキセロゲル同士を加熱圧着し、この状態で再び溶媒または電解質塩を含む電解液を浸透させる。ここで用いられる高分子の多くは有機電解液に可溶な直鎖状の熱可塑性高分子であり、加熱圧着時にその融点付近まで昇温させれば容易に熱融着させることができる。このため、両電極上のキセロゲル間の界面をほとんど消失させることができ、このキセロゲルから再生されるゲルもまた、界面の消失されたものとなる。したがって、界面抵抗を低減することができ、結果的にイオン伝導度の低下を抑制することができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の技術にも未だ解決すべき課題が多い。まず、上述の特開昭54-104541号公報に記載されるゲル状の有機電解質は、作製が比較的容易であるが、機械強度が不十分である。これは、架橋点の一部が高分子の物理的架橋部で構成されているためである。ここで物理的架橋部とは、熱運動エネルギー程度の小さな結合エネルギーを有し、分子運動の増減により生成／消滅を繰り返す架橋部である。上記の有機電解質においては、高温域にて高分子の熱運動が増大して物理的架橋部が減少し、溶解度が増すために、機械強度が低下するのである。物理的架橋部の減少は、固体電解質としての特性を失わせる他、場合によってはゲルからゾルへの状態変化を進行させてしまう。

【0008】このように固体状態が劣化すると、セパレータを持たない電池では正負極間が短絡するおそれが生じ、危険である。また、電池内部の温度が上昇して固体電解質の強度、粘弾性、低拡散性が劣化すると、電池の

釘刺し試験や圧壊試験をパスすることは困難となる。なお上記のゾル化については、固体電解質電池の製造時において、正極上に形成された固体電解質と負極上に形成された固体電解質とを加熱圧着により一体化させる際に意図的に発生させることで、接合部の界面抵抗の低下、ひいてはイオン伝導度の低下抑制に役立てることも考えられる。しかし、加熱圧着の段階では固体電解質層にまだ非水電解液が含まれているため、ゲル化を起こすに十分な加熱を行うことは実際には難しく、著しい効果は期待できない。

【0009】これに対し、上述の特開昭63-94501号公報に記載される方法では、機械強度にも耐熱性にも優れる固体電解質を得ることができる。これは、架橋点の一部が化学的架橋部で構成されているためである。ここで化学的架橋部とは、分子の熱運動程度のエネルギーでは消滅することがない共有結合による架橋部である。したがって、上記の固体電解質は電池の信頼性向上に役立ち、特に繰返し充放電特性の重要な二次電池用の電解質層として有用である。

【0010】しかし、このような固体電解質を実際の電池の製造に適用する際には、正極、負極それぞれの表面に高分子を含む液状組成物を薄く塗布し、この塗膜に光照射を行う必要があるため、塗膜の表面から溶媒が蒸発しやすい。また、生成過程における固体電解質の表面が常に固気界面に存在するため、該固体電解質層の表層部と深部とで物性に差が生じ、一般的には表層部のイオン伝導度が低下する。さらに、正極、負極それぞれの上に形成された固体電解質層は、その表面が化学的に安定であるため、圧着させても互いの表面はマクロに接触するのみであり、接合部には明確な界面が存在する。このため、界面インピーダンスが増加し、イオン伝導度が大きく低下する。

【0011】米国特許第5,607,485号に記載される固体電解質は、前述のように正負極間における界面がほとんど目立たないことから、良好なイオン伝導度を有するものであるが、ゲル状である点では特開昭54-104541号公報に記載される有機電解質と同じであり、抱える問題点も同様である。

【0012】このように、高分子マトリクスを用いた従来の固体電解質は、電池の構成材料とするに十分な機械強度、熱的安定性、低い界面抵抗、高いイオン伝導度のいずれをも同時に満足し得るものではなかった。そこで本発明は、これらの諸特性を同時に満足させる固体電解質を用いて高性能の固体電解質電池と、その簡便な製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の目的を達成するために検討を行った結果、正極、負極それぞれの表面に形成される固体電解質層としては化学的架橋部による構成される固体を使用し、互いの接合面には

これら固体電解質層同士を架橋する密着用の固体電解質層を介在させることが好適であることを見出し、本発明を提案するに至ったものである。つまり、化学的架橋部を有する固体電解質層の安定な表面同士をそのまま圧着させてもマクロな接触しか達成できないので、両者を互いに架橋することが可能な密着用固体電解質層を新たに介在させ、双方の固体電解質層の表面に分子鎖を絡ませて界面を不明瞭化し、ミクロな接触を達成するものである。かかる界面の不明瞭化に伴って界面インピーダンスを低下させ、ひいてはイオン伝導度を増大させることができる。しかも、正極と負極の表面に形成される固体電解質層は化学的架橋部を有しているので、基本的に熱可塑的な挙動は示さず、熱的安定性や機械的強度に優れた電池を提供することができる。

【0014】特に、密着用固体電解質層としても化学的架橋部を主体とするものを選択すれば、本発明の固体電解質電池に含まれる固体電解質層は、正極保持部分、負極保持部分、およびこれら両者の密着部分のすべてが化学的架橋部を有するものとなる。このため、物理的架橋部しか有しない密着用固体電解質層を用いる場合に比べて熱的信頼性を大きく向上させることができる。また、正極保持部分、負極保持部分、もしくは密着部分の固体電解質層の少なくともいずれかをセパレータに担持させた構成としたり、あるいは分散粒子を含有させることで、高分子マトリクス本来の粘弾性から期待できるよりも高い強度を持つ固体電解質層を得ることができる。これによって、機械的な外力に対する耐性の高い固体電解質電池を構成することができる。

【0015】上記密着用固体電解質層として、その高分子マトリクスの少なくとも一部にフッ化ビニリデン骨格またはアクリロニトリル骨格の少なくとも一方を含むものを用いることは、熱的信頼性を高める上で特に好適である。フッ化ビニリデン骨格を含むものは、軟化点が高いので高温域でも熱可塑的挙動が現れにくく、またアクリロニトリル骨格を含むものは環化反応による熱硬化的挙動を示すからである。

【0016】また、正極保持部分、負極保持部分、もしくは密着部分の少なくともいずれかを構成する固体電解質層として、その高分子マトリクスの少なくとも一部にアクリル骨格を含むものを用いることは、イオン伝導度と粘弾性を高める上で特に好適である。これは、アクリレート基を持つ高分子の溶解度パラメータが、非水系電池の電解液に一般的に用いられる多くの有機溶媒のそれと近似しており、高分子骨格と溶媒との相互作用が極めて大きいために、正負極の反応にそれぞれ必要なイオン伝導度として、溶媒に匹敵する $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の値を達成できるからである。また、アクリル骨格を含む高分子は多官能モノマーの導入により化学的架橋部を容易に増大させることができ、固体電解質の粘弾性や熱的安定性を向上させる上で有利である。

【0017】また、上記のアクリル骨格にエチレンオキシド基が導入されていると、液体電解質と同等に優れたイオン伝導度を有する固体電解質となる。エチレンオキシドは、固体電解質としての特性が現状で最も優れているとされるポリエチレンオキシドの構成要素であり、 Li^+ に対して環状4配位構造をとり得ること、分子鎖自身の運動の自由度が大きいことがその優れた特性に寄与すると考えられている。しかも、基本骨格はアクリル骨格であるため、アクリル骨格そのものに由来する溶媒との相互作用の強さと、エチレンオキシド基に由来する電解質塩との相互作用の強さとがあいまって、電解質塩の電離を促進し、その輸率を高めることができる。

【0018】本発明の固体電解質電池を製造するには、まず第1工程にて化学的架橋部を有する固体電解質層を正極の正極活物質層および負極の負極活物質層の少なくとも表面にそれぞれ形成し、次に第2工程にて高分子材料もしくは重合性化合物の少なくとも一方を含有する原料液を上記正極側または負極側の固体電解質層の少なくとも一方の表面に保持させ、次に第3工程にて上記正極側および負極側の固体電解質層同士を対向させるごとく前記正極と前記負極とを積層し、さらに第4工程にて上記原料液をゲル化させる。

【0019】ここで、上記ゲル化の方法としては、上記原料液の組成に応じて自然放冷、あるいは加熱またはエネルギー線照射の少なくともいずれかを行う。これらの方法では、予め正極側と負極側の固体電解質層の間に原料液を保持させた状態でゲル化が行われるため、密着用固体電解質層を形成した後の製造工程を簡略化して、製造コストを下げることができる。自然放冷によるゲル化は、既に形成されている正極側および負極側の固体電解質層の熱的安定性を保持したまま、密着部のイオン伝導度を高めることができる方法である。しかも、ゲル化の過程では、原料液中で大きな運動自由度を持つ高分子鎖が正負極部分の固体電解質層の高分子マトリクスに絡みながら架橋反応を進行させてゆくため、正極側および負極側の固体電解質層との界面インピーダンスを低下させることができる。

【0020】加熱によるゲル化は、一定時間以上、一定温度に保持すれば均一に化学的架橋部を形成させることができ、しかも、「正極/固体電解質層/原料液/固体電解質層/負極」の積層体を電池の外装容器内に収容した状態でも行えるため、製造効率に極めて優れる方法である。エネルギー線照射によるゲル化は、既に形成されている正極側および負極側の固体電解質層の熱的安定性を保持したまま、密着部のイオン伝導度を高めることができる方法である。なお、このときの原料液に対するエネルギー線照射は固体電解質層に挟持された状態で行われるので、塗膜の表面から溶媒が蒸発することによる層内の物性勾配は生じにくい。

【0021】上記第2工程において、原料液を含浸させ

たセパレータを前記固体電解質層の表面に載置した場合には、形成される密着用固体電解質層がセパレータに担持された形態となる。したがって、固体電解質層の高分子マトリクス本来の粘弾性から期待できるよりも高い強度を持つ密着用固体電解質層を得ることができ、機械的外力に対する固体電解質電池の耐性を高めることができる。また、使用するセパレータの形状で最終的な密着用固体電解質層の形状も決まるため、製造プロセスを簡略化する効果もある。上述した密着用固体電解質層の形成方法はいずれも、正極側の固体電解質層、あるいは負極側の固体電解質層の形成にも適用することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明では、正極側および負極側に保持される固体電界質層と、これらの対向面に介在される密着用固体電解質層という、2種類の固体電解質層が用いられる。これらはいずれも高分子材料、非水溶媒、電解質塩の三者を含む、全体として均質な粘弾性体である。したがって、イオン伝導度、高温安定性、易加工性、低クリープ性、および粘着性に優れ、しかも多量の非水電解液を含みながらも保液性、保形性に優れたものである。正極側および負極側に保持される固体電解質層は化学的架橋部を主に有するが、密着用の固体電解質層は物理的架橋部を主に有するものであっても、あるいは物理的架橋部を主に有するものであってもよい。以下、化学的架橋部を有する固体電解質層と、物理的架橋部を有する固体電解質層とに分けて説明を行う。

【0023】まず、物理的架橋部を有する固体電解質層について説明する。物理的架橋部を有する固体電解質層の高分子マトリクスを構成する高分子としては、たとえばポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のエポキシ系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン(HFP)あるいはテトラフルオロプロピレン(TFP)との二元共重合体や三元共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリフォスファゼン、ポリアクリレート、ナフィオン等の直鎖状高分子からなるものである。あるいは、これらの直鎖状高分子からなる主鎖の一部または側鎖として、エポキシ骨格、ウレタン骨格、アクリル骨格を有していてもよい。さらに、側鎖の一部にスルホン基、カルボニル基、イミド基等の官能基が含まれていてもよい。

【0024】これら物理的架橋部を有する固体電解質層は、高分子材料を溶解状態で含む原料液の塗膜をそのまま放冷してゲル化させることで形成可能である。かかる固体電解質層が正極および負極に保持される固体電解質層同士の対向面に密着用として用いられた場合、明瞭な界面を発生させることがないので、イオン伝導度の低下を最小限に抑えることができる。

【0025】次に、化学的架橋部を有する固体電界質層について説明する。化学的架橋部を有する固体電解質層

の高分子マトリクスを構成する高分子としては、たとえばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリフォスファゼン、ポリアクリレート等の直鎖状高分子の一部に化学的架橋部が導入されたものが用いられる。ここで、上記化学的架橋部としては、ウレタン骨格、アクリル骨格、エポキシ骨格が例示される。かかる高分子の一例として、エチレンオキシド鎖を側鎖に有するポリシロキサンや、エチレンオキシド鎖を側鎖または主鎖に有するアクリル樹脂を挙げることができる。

【0026】本発明では、化学的架橋部を有する固体電解質層を形成する方法として、重合性化合物を含む原料液の塗膜に対して加熱またはエネルギー線照射を行い、この塗膜をゲル化させる。なお、ここで言うゲル化とは、重合反応と架橋反応の双方を含むものである。上記重合性化合物は、分子内に酸素原子、窒素原子、イオウ原子といった、炭素原子以外のヘテロ原子を含む化合物である。ヘテロ原子は、固体電解質層中における電解質塩のイオン化促進を通じてイオン伝導性の向上に寄与すると共に、固体電解質の強度を向上させる働きを持つと考えられる。なお、重合性化合物はモノマーに限られるものではなく、プレポリマーであっても、あるいはモノマーとプレポリマーの混合物であってもよい。

【0027】加熱によるゲル化は、一例として高分子材料と有機過酸化物の混合系で進行させることができる。すなわち、有機過酸化物の開裂で生じたラジカルが高分子から水素原子を引き抜くことで高分子ラジカルが生成し、主として高分子鎖間の架橋が進行する。この機構により、特殊な官能基を持たなくとも、80℃以上、好ましくは120℃以上の温度で多くの高分子材料を架橋させることができる。上記有機過酸化物としては、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等の、一般に熱重合開始剤として知られる化合物を用いることができる。

【0028】あるいは、ジエン系等のゴム系高分子を用いる場合には、2-メルカプトベンゾチアゾール、ジチオカルバメート等の加硫促進剤を添加すると、120℃、好ましくは140℃程度の温度で架橋させることができる。この他、ギ酸アジドを用いた架橋も可能である。この他、炭素間二重結合、水酸基、カルボキシル基、イミノ基、アミノ基等の官能基のひとつまたは複数を利用した架橋も可能である。これらの中には、炭素間二重結合への付加反応のように室温で進行するものもある。

【0029】エネルギー線照射による重合や架橋には、次のようなものがある。まず、光によるゲル化は、ポリビニルアルコールとケイ皮酸クロリドの混合系、アジド型官能基を持つ高分子、半導体製造に一般的に用いられているフォトレジストに対して有効である。重合開始剤を

併用すれば、ビニル基を持つ高分子も原料として使用可能である。放射線によるゲル化については、たとえばポリフッ化ビニリデン、エチレン、またはエステル骨格を持つ高分子等、多くの高分子を γ 線照射により架橋させることができる。この他、エネルギー線として電子線、X線を利用することもできる。なお、エネルギー線照射によるゲル化においては、化学的架橋部が均一に形成されるよう照射エネルギー分布に留意する必要がある。

【0030】これらの様々な重合反応や架橋反応は、単独にて採用するのみならず、2種類以上を組み合わせてもよい。なお、上記のゲル化は一般に不活性ガス雰囲気で行うことが好適であり、大気中で行った場合に比べてイオン伝導度や機械強度に優れた固体電解質層を形成することができる。

【0031】本発明で形成される化学的架橋部を有する固体電解質層の一般的な特性は、概ね下記のとおりである。弾性率は、たとえば動的粘弾性試験機を用いて測定した場合、 10^6 dyn/cm^2 以下である。本発明における好ましい弾性率の範囲は $10^2 \sim 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ であり、さらに好ましくは $10^3 \sim 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ である。伸び率は20%以上である。最も伸び率の大きいものは、400%程度まで破断することがなく、延伸変形に対する回復力を有する。また、180°折り曲げて破断することがない。クリープ特性については、たとえばクリープメータを用いて歪量を測定しても、歪量の時間変化がほとんど認められないほどに低い。

【0032】保液性については、上記クリープメータを用いて荷重 25 g/cm^2 にて固体電解質を圧縮しても、内部に含まれる電解液を漏出しないレベルである。イオン伝導度については、25℃において交流インピーダンス法で測定すると、上記固体電解質層に含まれる非水電解液に固有の値を上回ることはないものの、概ね $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ のオーダーを維持する。つまり、固体化による値の低下が最小限に抑えられたものである。

【0033】ところで本発明では、化学的架橋部、物理的架橋部のいずれを有する固体電解質層であっても、その高分子マトリクスをアクリル系樹脂を用いて構成した場合に、優れた特性を得ることができる。かかる固体電解質層は、単官能あるいは多官能の(メタ)アクリレートモノマーやプレポリマー、あるいはポリマーを用いて形成することができる。以下、これらの化合物について詳細に説明する。なお、本明細書中で(メタ)アクリレートの表記を行う場合は、アクリレートとメタアクリレートの双方を指すものとする。

【0034】まず、単官能(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；脂環式(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロ

キシプロピルアクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等、炭素数が好ましくは1~4のオキシアルキレン基を持つヒドロキシポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート；メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等、炭素数が好ましくは1~4のアルコキシ基を持つアルコキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0035】この他にも、メチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェニルエチレングリコールアクリレート、エトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタアクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタアクリレート等のアルキルエチレングリコール(メタ)アクリレート；エチルプロピレングリコールアクリレート、ブチルプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレートが挙げられる。

【0036】また、(メタ)アクリレートは複素環基を含有していてもよい。この複素環基とは、酸素原子、窒素原子、イオウ原子等のヘテロ原子を含む複素環の残基である。(メタ)アクリレート中に含まれる複素環基の種類は特に限定されるものではないが、たとえばフルフリル基やテトラヒドロフルフリル基が例示される。フルフリル基を有する(メタ)アクリレート誘導体としては、フルフリル(メタ)アクリレート、フルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられ、テトラヒドロフルフリル基を有する(メタ)アクリレート誘導体としては、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0037】上述の単官能(メタ)アクリレートおよびそのプレポリマーの分子量は、通常は500未満、このましくは300以下とする。分子量が500以上の(メタ)アクリレートでは、得られる固体電解質層から非水電解液が滲出しやすい。なお、上記(メタ)アクリレートは単独で使用してもよいが、2種類以上を混合して使用することもできる。また、固体電解質層の原料液中に占める(メタ)アクリレートの割合は、非水電解液に対して50重量%以下、好ましくは5~40重量%の範囲内、さらに好ましくは10~30重量%の範囲内とする。

【0038】二官能(メタ)アクリレートとしては、エ

チレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリアロピレングリコールジアクリレートが挙げられる。三官能(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオレフィン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、が挙げられる。これら三官能(メタ)アクリレートは、固体電解質層を構成した場合に優れた保液性、イオン伝導度、機械強度を達成可能であり、最も好ましいものである。さらにこれ以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが例示される。

【0039】これら単官能(メタ)アクリレートと多官能(メタ)アクリレートを併用する場合、該多官能(メタ)アクリレートの添加量は非水電解液に対して4重量%以下、好ましくは0.05~2重量%の範囲内とする。特に、三官能(メタ)アクリレートを使用する場合には、非水電解液に対して2重量%以下、好ましくは0.05~0.5重量%の少量の添加量にて、イオン伝導度および機械強度に極めて優れる固体電解質層を得ることができる。なお、本発明で用いられる重合性化合物としては、ポリエンとポリチオールとの混合系も挙げられる。

【0040】ところで、モノマーやプレポリマーを使用する場合には、原料液に光重合開始剤や熱重合開始剤を添加してもよい。上記光重合開始剤としては、まずカルボニル化合物群を挙げることができる。この化合物群とは、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン類；アントラキノン、メチルアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類の他、ベンジル、ジアセチル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォルメートである。この他、ジフェニルスルフィド、ジチオカルバメート等のイオウ含有化合物； α -クロロメチルナフタリン等の縮合環系炭化水素のハロゲン化合物；アクリルフラビン、フルオレセイン等の色素類；塩化鉄、塩化銀等の金属塩類；p-メトキシベンゼンジアゾニウム、ヘキサフルオロリン酸、ジフェニルアイオドニウム、トリフェニルスルフォニウム等のオニウム塩類を例示することができる。これらは、単独でも2種類以上の組み合わせで用いてもよい。特に好ましいものは、カルボニル化合物、イオウ化合物およびオニウム塩類である。

【0041】熱重合開始剤としては、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ

イソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネートの他、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルを挙げることができる。その他の重合開始剤として、ジメチルアニリン、ナフテン酸コバルト、スルフィン酸、メルカプタンを利用してもよい。これらの重合開始剤は、前述の光重合開始剤や熱重合開始剤と併用することができる。これらの重合開始剤の使用量は、全(メタ)アクリレートに対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%の範囲内とする。ただし、工程を連続的に行うことにより、正極側または負極側の固体電解質層中に残存ラジカルが存在する場合には、この該固体電解質層に接した原料液中に含まれるモノマーやプレポリマーに、重合開始剤を添加することなく連鎖重合反応を開始させることが可能である。

【0042】固体電界質層の原料液には、さらに増感剤や貯蔵安定剤を必要に応じて添加することができる。増感剤としては、たとえばN,N-ジ-*p*-アミノベンゾニトリル等のニトリル化合物、トリ-*n*-ブチルホスフィン等のリン化合物、尿素を挙げることができる。増感剤の添加量は、全(メタ)アクリレート100重量部に対しておおよそ0.1~5重量部の範囲とする。貯蔵安定剤としては、第4級アンモニウムクロリド、ベンゾチアゾール、ハイドロキノンを用いることができる。貯蔵安定剤の添加量も、全(メタ)アクリレート100重量部に対しておおよそ0.1~5重量部の範囲とする。

【0043】本発明の固体電解質層の原料液には、非水電解液が含有される。この非水電解液は、電解質塩を非水溶媒に溶解させたものである。非水電解液中の電解質塩の濃度は通常1.0~7.0モル/リットルであり、好ましくは1.0~5.0モル/リットルの範囲である。1.0モル/リットル未満では十分な機械強度を有する固体電解質層を形成することが困難となり、7.0モル/リットルを超えると電解質塩の溶解が困難となる。

【0044】非水電解液の使用量は、固体電解質層の高分子マトリクスの形成原料となるモノマー、プレポリマー、あるいはポリマーに対して、通常の200重量%以上、好ましくは400~900重量%、特に好ましくは500~800重量%の範囲内とする。200重量%未満では十分に高いイオン伝導度を達成することができず、また900重量%を超えると非水電解液の固体化が困難となる。特に、高分子マトリクスの形成原料として(メタ)アクリレートをを用いる場合には、非水電解液中における電解質塩と(メタ)アクリレートの濃度を共に適切化することが重要である。すなわち、電解質塩の濃度がその下限の1.0モル/リットル付近では、非水電解液の固体化させるために(メタ)アクリレートの濃度としては20~50重量%が必要である。一方、電解質塩の濃度が1.5モル/リットル以上の高濃度域では、

(メタ)アクリレートの濃度が10~20重量%でも十分に優れた特性を有する固体電解質層を形成することができる。

【0045】上記電解質塩としては、次の一般式(I)

$$\text{LiXFn} \quad \dots (I)$$

(ただし、XはB原子、P原子、As原子、Sb原子のいずれかであり、XがB原子の時は $n=4$ 、XがP原子、As原子、Sb原子のいずれかである時は $n=6$ である。)で表されるルイス酸複塩、あるいは下記の一般式(II)

$$\text{LiX(RSO}_2)_n \quad \dots (II)$$

(ただし、XはN原子、C原子、B原子、またはアルキル側鎖を有するC原子のいずれかであり、Rはメチル基またはエチル基であり、 n は1~3の整数である。)で表されるスルホン酸塩が代表的である。上記ルイス酸複塩の具体例としては、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 がある。また、上記スルホン酸塩の具体例としては、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ がある。

【0046】さらにその他の電解質塩として、 LiClO_4 、 LiCF_3CO_3 、 NaClO_3 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ を挙げることができる。上述のスルホン酸塩は腐食性を有し、特に正極集電体にアルミニウムを使用した場合には腐食が顕著となるおそれがある。このような場合には、スルホン酸塩にルイス酸複塩を加えたり、さらに上述のその他の電解質塩を添加すると、腐食を抑制する上で有効である。

【0047】エステル系溶媒を用いると、得られる固体電解質のイオン伝導度や弾性率を向上させることができ、好適である。上記炭酸エステル系溶媒の他にも、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、あるいはメチルグリウム、メチルトリグリウム、メチルテトラグリウム、エチルグリウム、エチルジグリウム、ブチルジグリウム等のグリウム類を使用することができる。

【0048】ところで、上記の固体電解質層は、正極活物質を有する正極、負極活物質を有する負極と組み合わせることにより、固体電解質電池となる。特にリチウム電池やリチウムイオン電池とされた場合に、極めて良好な特性を発揮するものである。上記正極活物質は無機系材料と有機系材料とに大別される。無機系材料としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 Co_2S_6 、 FeS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VSe_2 等の遷移金属カルコゲン化合物； V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 等の遷移金属酸化物； LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム含有複合酸化物；あるいはこれ

らリチウム含有複合酸化物中のCo、Ni、Fe、Mnの一部をさらに他の元素Xで置き換えた LiCoX

O_2 、 LiNiXO_2 、 LiFeXO_2 、 LiMn_2XO_4 を挙げることができる。なかでも、リチウム含有複合酸化物は高電位、高エネルギーが得られることから近年の正極活物質の主流となっており、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等の出発原料を高温焼成して合成されたものが用いられている。

【0049】無機系材料は概して高い体積エネルギー密度を持つが、電極中の陽イオンの拡散速度が遅いため急速充放電が難しく、かつ過放電に対する可逆性にも劣るため、サイクル寿命に改善の余地があるものが多い。また、無機系材料は電極製造時にテトラフルオロエチレン樹脂粉末等の結着剤を用いて加圧成形することが必要であるため、機械強度は余り高くない。また、過放電時にリチウムイオンが過剰に蓄積されると結晶構造の破壊が起こり、二次電池としての機能が損なわれることも問題である。

【0050】一方、有機系材料としては、一次元グラファイト化合物、フッ化カーボン、グラファイト、導電性高分子を利用することができる。上記導電性高分子としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリフタロシアニン、ポリ3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリジフェニルベンジジン、あるいはこれらの誘導体を挙げることができる。いずれにしても、 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}^2$ 以上の電気伝導度を有し、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、無機材料に比べて過放電に比較的強い材料を選択することが好適である。上記導電性高分子には、無機材料に比べて成形性や加工性に優れる利点がある反面、活物質の密度が低いために体積エネルギー密度が低く、非水電解液中に過剰の電解質塩を要する。また、充放電反応に伴う非水電解液の濃度変化が大きく液抵抗の変化が大きいため、充放電反応を円滑に進行させるためには非水電解液を過剰に要するという問題がある。これらのことは、エネルギー密度を向上させる上で不利である。

【0051】このように、無機系材料にも有機系材料にも一長一短があるので、両者を複合化させることも有効である。たとえば、 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上の電気伝導度を有する導電性高分子と遷移金属酸化物とを混練して正極とした場合、導電性高分子は結着剤、活物質、集電体の3つの機能を兼ねる。また、導電性高分子は単な電位にて絶縁化するので、正極が過放電状態になった場合も該導電性高分子が絶縁化することにより、内部に含まれる無機活物質に必要な以上のリチウムイオンが蓄積されるのを防止し、無機活物質の結晶構造の破壊を防止する。これにより、過放電に強い正極を構成することができる。かかる導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジ

フェニルベンジジン等のレジックス活性材料が好適であり、特に含窒素化合物において顕著な効果がみられる。一方の無機活物質としては電位平坦性に優れるものが好適であり、V、Co、Ni等の遷移金属の酸化物や、これら遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示することができる。

【0052】これらの正極活物質を用いて正極を作製するには、該正極活物質をジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランなどの溶媒中で必要に応じて添加されるバインダ、導電剤等の添加剤と共に混合・分散させて高濃度の正極用塗料を調製し、この正極用塗料を集電体上に塗布した後、乾燥させるのが最も一般的である。この場合の正極活物質の分散は、ロールミル、ボールミル、バレンミル等の装置を用いて行う。また、正極用塗料の塗布は、ワイヤバーやブレードコータを用いて行ったり、あるいはスプレー法により行う。

【0053】上記バインダとしては、正極活物質の特性を阻害しないことを前提とした上で、耐電解液性が優れ、電極膜を維持するための機械的強度が強いものが求められる。たとえば、テフロン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリクロロエチレン、ポリビニルピリジンなどが挙げられる。また、上記導電剤については、構成された電池系内において化学変化を起こさない電子伝導性材料であればいかなる材料でもよく、天然黒鉛、人造黒鉛等の通常用いられている材料を用いることができる。

【0054】上記集電体としては、たとえば銅、ステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属をシート、箔、網、パンチングメタル、エキスパンドメタル等の形態に成形したもの、あるいはこれらの金属をめっき、蒸着、混練等の方法により複合させた繊維からなる網や不織布が挙げられる。これらは、後述の正極の集電体としても同様に使用できる。なかでも銅、アルミニウム、およびステンレス鋼は電気伝導度、化学的安定性、電気化学的安定性、経済性、加工性等の観点から有利であり、さらに軽量性、電気化学的安定性の観点から銅とアルミニウムが特に好ましい。

【0055】上記集電体の表面は粗面化してあることが一層好ましい。粗面化を施すことにより、活物質層との接触面積が大きくなると共に、密着性も向上し、電池としてのインピーダンスを下げる効果が期待できる。活物質塗料を用いる電極作製においては、粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理の方法としては、エメリー紙

を用いる研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッチングが挙げられる。ステンレス鋼集電体の粗面化にはブラスト処理が好適であるが、アルミニウム集電体についてはエッチング処理が最適である。これは、アルミニウムは柔らかい金属であるために、ブラスト処理では粗面化が行われる以前に集電体そのものが変形してしまうからである。エッチング処理であれば、アルミニウム集電体の変形や大幅な強度低下を招くことなく、 μm のオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能である。

【0056】一方、負極活物質としては、天然グラファイトはもちろん、グラファイト、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子等の炭素系材料の焼成体として得られる炭素材が好適である。この焼成体とは、具体的には(1)天然高分子あるいはフェノール、ポリイミド等の合成高分子を400~800℃の還元的雰囲気下で焼成して得られる絶縁製ないし半導体炭素材、(2)石炭・ピッチ合成高分子あるいは天然高分子を800~1300℃の還元的雰囲気下で焼成して得られる導電性炭素材、(3)コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000℃以上の還元的雰囲気下で焼成して得られる導電性炭素材である。中でも、メソフェーズピッチ、コークスを2500℃以上の還元的雰囲気下で焼成して得られる炭素材や天然グラファイトが電位平坦性に優れ、また好ましい電極特性を有している。

【0057】上述のような炭素負極は、シート状に成形することができる。このときの負極の作製方法としては、たとえば炭素材を適当なバインダと共に分散させた分散液を用いて湿式抄紙法で集電体上に直接に炭素材シートを形成して乾燥させる方法、別の支持体上で湿式抄紙法により形成した炭素材シートを集電体上に圧着する方法、あるいは炭素材とバインダを含む負極用塗料を集電体上に塗布して乾燥させる方法がある。バインダや集電体については、正極作製時に用いたものを用いることができる。

【0058】ところで、固体電解質電池の場合、固体電解質層にセパレータとしての機能を持たせることも可能であるが、電極間の電解を均一化し、機械強度を向上させ、製造される電池の信頼性を向上させるためには、セパレータと一体化させることが有効である。特に、二次電池においてはこのような配慮が必要である。セパレータとしては、電解質層のイオン移動に対して低抵抗であり、且つ電解質の保持性に優れたものが用いられる。たとえば、ガラス、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の繊維を単独あるいは組み合わせで作製される不織布や織布が例示される。

【0059】本発明では、正極側および負極側の固体電解質層、およびこれらの間に介在する密着用固体電解質層のいずれをも、電極上、セパレータ上、あるいは活物質層内に入り込ませた形で直接に形成することができ

る。すなわち、電極やセパレータ等の電池要素に固体電解質層の原料液を塗布または含浸させ、自然放冷、加熱、エネルギー照射等のゲル化手段により粘弾性体に変化させるので、固体電解質層が形成された時点でこれが各電池要素と一体化された状態となる。セパレータを使用する場合、製造過程で最初に該セパレータと一体化させる電極は正極、負極のいずれでもよく、あるいは両方でもよい。また、上記セパレータを正極と負極との間に挟んだ巻回体や積層体を用いて、円筒型、コイン型、ガム型、扁平型等の様々な形態の非水電解質二次電池を作製

10 することができ、この形態は特に限定されるものではない。
【0060】さらに、正極側および負極側の固体電解質層、およびこれらの間に介在される密着用固体電解質層の少なくともいずれかに分散粒子を混入することも、本発明の固体電解質電池の強度や熱的安定性を高める上で有効である。分散粒子としては、ガラス、無機酸化物、無機窒化物、無機硫化物、無機炭化物、金属、合金、ポリエステル、テトラフルオロエチレン、ポリフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の各材料からなる粒子、

20 あるいは、ガラスその他の無機物質を有機高分子材料と混合するかまたはこれに被覆した複合粒子を使用することができる。

【0061】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。イオン伝導度の測定に用いるセルは、SUS鋼またはLiからなる直径20mmの2枚の円板の各々の表面にキャスト法により膜厚1mmの固体電解質層*

〔原料液B〕

- ・原料液A 20重量部
- ・3官能性ポリエチレングリコール（平均分子量約1000、エチレンオキシド基/水酸基=約7.0） 5重量部
- ・ヘキサメチレンジイソシアネート 1重量部

原料液Bは、上記材料を混合攪拌することにより調製した。ゲル化は、たとえばAr雰囲気中、70℃、24時間の加熱で可能である。

【0065】〔原料液C〕

- ・原料液A 10重量部

〔原料液D〕

- ・原料液A 5重量部
- ・ポリエチレンオキシドアクリレート 1重量部
- ・トリエチルアミン銅（増感剤） 感光基に対して触媒量

ただし、上記ポリエチレンオキシドアクリレートは、ポリエチレンオキシドトリオール（平均分子量≒3000）10量部とピリジン1.16重量部をベンゼン300重量部に溶解させ、この溶液にアクリル酸クロリド1.96重量部をベンゼン20重量部に溶解させた溶液をArガス雰囲気下で滴下し、そのまま6時間反応させて合成した。ゲル化は、たとえばコールドミラー付き高圧水銀灯を用い、50mW/cm²、2分間の光照射で★50

*を形成したものを電極の代用とし、これら両極間のギャップを一定に保ちながら密着用固体電解質層を形成した。この測定用セルの一方の円板を作用極、他方の円板を参照極とし、25℃で交流インピーダンス測定を行った。また、上記の密着用固体電解質層の弾性率の測定は、上記のような測定用セルの形態では行いにくいので、同じ材料を用いたバルク状の測定試料を別に作製し、動的粘弾性試験機（レオロジ社製；型名MR-300ソリッドメータ）を用いて測定した。密着用固体電解質層の高温安定性については、バルク状の測定試料を溶媒の揮発を抑えるために密閉下で150℃、30分間放置し、ゲル形状の変化を相対的に評価した。

【0062】なお、以下の実施例において使用する非水溶媒や電解質塩は、いずれも十分に精製を行って水分含有量を20ppm以下とした電池グレードの標品である。また、上記測定用セルやバルク状の測定試料の作製、および上記各種の測定は、いずれもアルゴン雰囲気で行った。

【0063】次に、固体電解質層の形成について説明する。まず、基本となる非水電解液は、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートを2:3:5の体積比で混合した溶媒に、LiN(CH₃SO₂)₂を1.8モル/リットルの濃度となるように溶解して調製した。これを、原料液Aとする。

【0064】次に、上記の電解液Aをベースとし、ゲル化される原料液として下記の原料液B～Iを調製した。各原料液の組成と、そのゲル化方法について順次説明する。

※・ポリメチルメタクリレート 3重量部
原料液Cは、上記材料を70℃で3時間、混合攪拌することにより調製した。ゲル化は、たとえばAr雰囲気中、2時間の室温放冷で可能である。

【0066】

★可能である。

【0067】〔原料液E〕

- ・原料液A 5重量部
- ・メチルメタクリレート 1重量部
- ・過酸化ベンゾイル 0.01重量部

原料液Eは、上記材料を混合攪拌することにより調製した。ゲル化は、たとえばコールドミラー付き高圧水銀灯を用い、50mW/cm²、10分間の光照射で可能で

ある。あるいは、たとえばAr雰囲気中、70℃、24 *【0068】
時間の加熱を行っても良い。 *

〔原料液F〕

- ・原料液A 5重量部
- ・フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（アトケムジャバ
ン社製：商品名FLEX2750） 1重量部

原料液Fは、上記材料を60℃で3時間、混合攪拌する ※中、2時間の室温放冷で可能である。
ことにより調製した。ゲル化は、たとえばAr雰囲気 ※ 【0069】

〔原料液G〕

- ・原料液A 7重量部
- ・ポリアクリロニトリル（平均分子量≒15万） 1重量部

原料液Gは、上記材料を60℃で3時間、混合攪拌する ★中、2時間の室温放冷で可能である。
ことにより調製した。ゲル化は、たとえばAr雰囲気 ★ 【0070】

〔原料液H〕

- ・原料液A 86重量部
- ・メチルメタクリレート（単官能モノマー） 13.7重量部
- ・エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（多官能
モノマー 0.3重量部
- ・ベンゾインイソプロピルエーテル（重合開始剤）0.05重量部

原料液Hは、上記材料を混合攪拌することにより調製し 20☆る。
た。ゲル化は、たとえばコールドミラー付き高圧水銀灯 【0071】
を用い、80mW/cm²、1分間の光照射で可能であ ☆

〔原料液I〕

- ・原料液A 86重量部
- ・メチルメタクリレート（単官能モノマー） 13.7重量部
- ・エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（多官能
モノマー 0.3重量部
- ・ベンゾインイソプロピルエーテル（重合開始剤）0.05重量部
- ・ベンジルカルボジイミド 0.14重量部

ゲル化は、たとえばAr雰囲気中、60℃、3時間の加 30◆◎…1×10³ dyn/cm² 以上
熱で可能である。 ○…1×10² dyn/cm² 以上、1×10³ dyn

【0072】実施例1～実施例10および比較例1～比
較例2

これらの実施例で用いた電極板はSUS板である。電極
板上の固体電解質層、および密着部分の固体電解質層の
作製用に上記の原料液B～Iを適宜選択して測定用セル
およびバルク状の測定試料をそれぞれ作製し、固体電解
質層のイオン伝導度、弾性率、高温安定性、工程容易性
の各項目について評価した。各固体電解質層の作製に用
いた原料液の種類、および評価結果を図1の一覧表に示 40
す。なお、イオン伝導度、弾性率、高温安定性、工程容
易性の評価の基準はそれぞれ下記のとおりである。

〔イオン伝導度〕

- ◎…1.2×10⁻³ S/cm以上
- …0.6×10⁻³ S/cm以上、1.2×10⁻³ S/
cm未満
- △…0.3×10⁻³ S/cm以上、0.6×10⁻³ S/
cm未満
- ×…0.3×10⁻³ S/cm未満
- 〔弾性率〕

△…1×10² dyn/cm² 未満

〔高温安定性〕

◎…80℃における変化認められず（急激な弾性率変化
に対して）

○…80℃における変化がわずかに認められる（同上）

△…80℃における変化が認められる（同上）

×…80℃における変化が大きい（同上）

〔工程容易性〕

◎…非常に良好

○…良好

△…ふつう

【0073】実施例1および実施例2は、両電極上の固
体電解質層の密着部分を物理的架橋部を主体とする固体
電解質層で構成した測定用セルであるが、比較例1およ
び比較例2に比べてイオン伝導度には若干の改善がみら
れるものの、従来品に比べて高温安定性はやや低下し
た。実施例3ないし実施例12はいずれも、イオン伝導
度において比較例よりも大幅に改善され、弾性率、高温

安定性、工程容易性に関しても比較例と同等以上の結果が得られた。ただし、密着部分の固体電解質層をセパレータに含浸させて作製した実施例6については弾性率の測定は不能であったが、高温安定性に著しい改善がみられた。全評価項目において特に優れた結果が得られたのは、実施例9および実施例10である。これら両実施例は、電極上の固体電解質層または密着部分の固体電解質層のいずれかにアクリル骨格とエチレンオキシド基を含む点で共通している。

【0074】実施例11～実施例20および比較例3～比較例4

次に、実電池としての性能を評価するために、下記の手順にて評価用のボタン型リチウム二次電池を作製した。まず、正極を以下のようにして作製した。ポリフッ化ビニリデン3重量部をN-メチルピロリドン38重量部に溶解し、正極活物質である LiCoO_2 50重量部と導電剤である黒鉛9重量部を加え、ホモジナイザを用いて不活性雰囲気中で混合分散させ、正極塗料を調製した。この正極塗料を大気中でワイヤバーを用いて厚さ $20\mu\text{m}$ のSUS鋼箔上に塗布し、 125°C で30分間乾燥させ、ロールプレスを経て膜厚 $40\mu\text{m}$ の正極活物質層を有する全体厚さ $60\mu\text{m}$ の正極を作製した。この正極の上に、実施例1～実施例10、比較例1、比較例2でそれぞれ用いた原料液から高分子材料を除外した原料液を塗布した。一方の対極としては、実施例1～実施例10、比較例1、比較例2における一方のSUS板の代わりに厚さ $200\mu\text{m}$ のLi板を用いた。これら正極と対極とを圧着してリチウム二次電池を作製した。

【0075】実施例11～20および比較例3～4で作製された各電池について、充放電サイクル試験を行った。試験には充放電測定装置（北斗電工社製；型名HJ-201B）を用いた。測定の1サイクルは、「電流密度 $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ で電池電圧 4.2V まで充電→1時間休止→電流密度 $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ で電池電圧 3.0V まで放電→1時間休止」とした。ここで、5サイクル目の（1/3）C放電時の放電容量（mAh）を初期放電容量として評価した。5サイクル目の（1/3）C放電時の放電容量に対する6サイクル目の1C放電時の放電容量の割合（%）を電流負荷特性として評価した。さらに、初期放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合（%）を初期容量変化率として評価した。

【0076】結果を図2に示す。これより、実施例11～実施例20はいずれも比較例3および比較例4に比べて初期容量がおおよそ2.0～5.6倍に改善され、また電流負荷特性がおおよそ1.5～7.0倍に改善されていることがわかった。特に、実施例19および実施例20では、すべての評価項目において優れた結果が得られた。つまり、前述の実施例1～実施例10の中で優れ

た性質を示した固体電解質層が、実電池に組み込まれた場合にも優れた充放電特性をもたらすことが確認された。

【0077】以上、本発明を20例の実施例にもとづいて説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。たとえば、上述の実施例11～実施例20では評価用のボタン型リチウム二次電池を作製したが、本発明はこれら以外の固体電解質電池に広く適用できるものであり、また二次電池のみならず一次電池にも適用できるものである。その他、密着部分の固体電解質の種類や形成方法、正極活物質や対極活物質や非水電解質の材料選択、作製される電池の形態等の細部については、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜選択、変更、組合せが可能である。

【0078】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では正極、負極の各々の上に形成された化学的架橋部を有する固体電解質層同士を密着用固体電解質層を挟んで対向させたことにより、固体電解質電池のイオン伝導度と機械的強度を改善することができる。この密着用固体電解質層を化学的架橋部を主体とした層とすることで、熱的安定性がさらに向上する。また、電極上または密着部分の固体電解質層にセパレータや分散粒子を複合化させることは、熱的安定性と機械的強度のさらなる向上に貢献する。密着用固体電解質層の高分子マトリクスの少なくとも一部にフッ化ビニリデン骨格またはアクリロニトリル骨格を採用することは、熱的信頼性を高める上で有効であり、またアクリル骨格を採用することは、高いイオン伝導度と粘弾性とを安価に達成する上で有効である。このアクリル骨格にエチレンオキシド基が導入されていると、イオン伝導度を著しく向上させることができる。

【0079】本発明の固体電解質電池は、正極、負極の各々の上に形成された固体電解質層の少なくとも一方の表面に密着用固体電解質層の原料液を保持させ、しかる後にこの原料液をゲル化させる方法により、極めて優れた生産効率をもって製造することができる。ゲル化は、自然放冷、加熱、エネルギー線照射の少なくともいずれかにより、極めて容易に進行させることができる。セパレータを使用する場合には、これに原料液を含浸させた状態でゲル化を行うことができ、製造が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～実施例10、および比較例1～比較例2で作製された測定用セルおよびバルク状測定試料について、固体電解質層のイオン伝導度、弾性率、高温安定性、工程容易性の評価結果をまとめた図表である。

【図2】実施例11～実施例20、および比較例3～比較例4で作製された評価用のボタン型リチウム二次電池の充放電サイクル試験の結果をまとめた図表である。

【図1】

	固体電解質層の作製に用いた原料液		イオン伝導度 (S/cm)	弾性率θ	高温安定性	工程容易性	
	電極上	密着部分					
実施例 1	B	C	2.2×10^{-4}	△	△	×	△
実施例 2	D	C	8.6×10^{-4}	○	△	×	◎
実施例 3	D	E (光)	8.6×10^{-4}	○	○	○	△
実施例 4	D	E (加熱)	8.6×10^{-4}	○	○	○	△
実施例 5	D	B	8.6×10^{-4}	○	○	○	△
実施例 6	D	E *	4.2×10^{-4}	△	—	◎	△
実施例 7	B	F	8.6×10^{-4}	○	○	○	○
実施例 8	B	G	8.6×10^{-4}	○	△	○	○
実施例 9	H	C	2.7×10^{-3}	◎	◎	◎	○
実施例 10	D	I + H	2.6×10^{-3}	◎	◎	◎	○
比較例 1	B	なし	8.2×10^{-4}	×	—	○	△
比較例 2	D	なし	1.5×10^{-4}	×	—	○	○

*セパレータ使用

*実施例 6 は測定不能、比較例 1, 2 は未測定

【図2】

	密着部分の固体電解質の原料液	初期放電容量 [mAh] *	電流負荷特性 ** [%]	初期容量減 化率 *** [%]
実施例 11	実施例 1 に同じ	1.6	35	70
実施例 12	実施例 2 に同じ	2.5	48	50
実施例 13	実施例 3 に同じ	2.5	45	36
実施例 14	実施例 4 に同じ	2.5	46	52
実施例 15	実施例 5 に同じ	2.5	45	50
実施例 16	実施例 6 に同じ	2.8	42	50
実施例 17	実施例 7 に同じ	2.5	47	52
実施例 18	実施例 8 に同じ	2.5	46	51
実施例 19	実施例 9 に同じ	2.8	70	66
実施例 20	実施例 10 に同じ	2.8	70	66
比較例 3	比較例 1 に同じ	0.5	10	70
比較例 4	比較例 2 に同じ	0.8	23	52

* $\{1/3\}$ C 放電時の放電容量** $\{1/3\}$ C 放電時の放電容量に対する 1 C 放電時の放電容量の割合

*** 初期放電容量に対する 50 サイクル後の放電容量の割合

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 俊茂

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

PAT-NO: JP02001035251A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001035251 A

TITLE: HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL
ELEMENT USING THE SAME

PUBN-DATE: February 9, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAITO, TAKAICHIRO	N/A
NISHIMURA, TAKURO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE	N/A

APPL-NO: JP11205791

APPL-DATE: July 21, 1999

INT-CL (IPC): H01B001/06, C08F290/06 , H01G009/038 , H01M006/18 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high polymer solid electrolyte having high ion conductivity, excellent uniformity and sufficient solid strength for use as a solid electrolyte for an electrochemical element, and provide a electrochemical element using it.

SOLUTION: This high polymer solid electrolyte is composed of a matrix component (A) of a cross-linking high polymer and electrolyte salt (B) and is produced by polymerizing reaction of the matrix component (A). The high polymer solid electrolyte contains at least urethane (metha-)acrylate compound (A1) as the matrix component (A), and is used in this electrochemical element.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2001-260669

DERWENT-WEEK: 200147

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid polymer electrolyte for secondary battery consists
of matrix component containing crosslinkable polymer and
electrolyte salt

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO[NISY]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0205791 (July 21, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2001035251 A	February 9, 2001	N/A	009	H01B 001/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001035251A	N/A	1999JP-0205791	July 21, 1999

INT-CL (IPC): C08F290/06, H01B001/06, H01G009/038, H01M006/18,
H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001035251A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A solid polymer electrolyte consists of a matrix component containing crosslinkable polymer and electrolyte salt. The matrix component consists of urethane (meth)acrylate group compound.

USE - Electrochemical element such as secondary battery (both claimed).

ADVANTAGE - The generation of liquid is prevented. The solid polymer electrolyte has excellent ionic conductivity and strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SOLID POLYMER ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY CONSIST
MATRIX
COMPONENT CONTAIN CROSSLINK POLYMER ELECTROLYTIC SALT

DERWENT-CLASS: A85 L03 V01 X12 X16

CPI-CODES: A10-E24; A12-E06; L03-E01C;

EPI-CODES: V01-B01B; V01-B01D; X12-D01C; X16-A02; X16-B01F;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47 ; R00370
G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47 ; H0011*R ; P1592*R
F77 D01 ; M9999 M2017 ; M9999 M2153*R ; M9999 M2813 ; M9999 M2824
; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2391 ; L9999 L2153*R ; L9999 L2017
; L9999 L2824 ; L9999 L2813 ; M9999 M2073 ; P1058*R P1592 P0964
H0260 F34 F77 H0044 H0011 D01 ; P1069 P1058 P1592 P0964 H0260 F34
F77 H0033 H0044 H0011 P0055 D01 D10 ; P0055 ; L9999 L2528 L2506
; L9999 L2391 ; L9999 L2073

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; Q9999 Q8764 ; B9999 B4988*R B4977
B4740

Polymer Index [1.3]

018 ; R05041 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F23 F34 ; A999
A179 A157

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-079015

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-186089

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-35251

(P2001-35251A)

(43) 公開日 平成13年2月9日 (2001.2.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 J 0 2 7
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	5 G 3 0 1
H 0 1 G 9/038		H 0 1 M 6/18	E 5 H 0 2 4
H 0 1 M 6/18		10/40	B 5 H 0 2 9
10/40		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
		審査請求 未請求 請求項の数9	OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-205791

(22) 出願日 平成11年7月21日 (1999.7.21)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 齋藤 鷹逸郎

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西村 拓朗

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子を提供すること。

【解決手段】 架橋型高分子のマトリクス成分 (A) と電解質塩 (B) からなり、該マトリクス成分 (A) の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分 (A) として少なくともウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A1) を含有させてなる高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を含有させてなることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなる混合物に活性光線を照射されてなることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)の含有量が、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して5重量%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)が、ポリオールとポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるウレタン(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 ポリオールが、分子量が200～6000で、かつポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求項4記載の高分子固体電解質。

【請求項6】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)として、更に1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー(A2)を含有させてなることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 更に、光重合開始剤(C)を架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して0.5重量%以上含有させてなることを特徴とする請求項1～6いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 請求項1～7いずれか記載の高分子固体電解質を構成要素として有することを特徴とする電気化学素子。

【請求項9】 請求項1～7いずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な高分子固体電解質に関し、更に詳しくはイオン伝導性が高く、かつ経時変化の少ない高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子、特に二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型、軽量化、薄型化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電

子スチルカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、更には従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新しい小型のメモリーであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、軽量化、薄型化の波の中で、これらの電力を支える二次電池にも高エネルギー密度、高電圧、高出力等の高性能化が要求されている。

【0003】このような要望の中、薄型、高エネルギー密度電池として電解質に高分子固体電解質を用いたシート型二次電池の開発が進められており、高分子固体電解質を用いた二次電池は、液洩がないため信頼性が高く、形状自在で、大面積で、大変薄い形状にできる等、今までの円筒型、角形電池にはない特徴を数多く持っている。しかしながら、高分子固体電解質を用いた二次電池は未だ実用化されておらず、その大きな要因の一つに、電極と高分子固体電解質の界面抵抗が電極及び高分子固体電解質バルクの抵抗に比べ大きいこと、電解液を用いた通常の二次電池に比べ、内部インピーダンスが高く、大電流での充放電が難しく、又、界面抵抗が経時的に大きくなる点が指摘されている。

【0004】かかる界面抵抗を低減させる目的で、例えば、特開平5-290615公報には、電極上に高分子固体電解質をクラスターイオンビーム方式により蒸着する方法が提案されているが、このようにして作製された高分子固体電解質は電解液に比べ、イオン伝導度が2桁以上低く、生産性も低いものであった。又、特開平5-15199号公報には、電極に電解液を含ませて高分子固体電解質とを貼り合わせることが提案されているが、電極に含ませた電解液は高分子固体電解質に吸収されていくため、時間の経過とともに界面抵抗は上昇していくものであった。

【0005】更に、特開昭63-94501号公報には、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと電解質塩と溶媒からなる組成物を紫外線を照射することにより硬化させた高分子固体電解質が提案されている。この高分子固体電解質はイオン伝導度が高く、紫外線を照射する前の前駆体は液体であるため、電極上に前駆体をキャストし、紫外線を照射して高分子固体電解質を作製すれば、電解液と電極との状態に近い界面を作製することができることが期待された。しかしながら、この高分子固体電解質の電極との界面抵抗は期待される値よりも高く、かつ経時的に増加する傾向にあり、高分子固体電解質の強度も低いこと、作製した電気化学素子は満足できる性能ではなかった。

【0006】かかる界面抵抗の低減やイオン伝導度の向上を図るべく、特開平9-235479号公報では、電解質塩と架橋型高分子からなる高分子固体電解質において、2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物を用いることが提案され、更に、特開平10-218913号公報では、電解質塩と重合性モノマー及び又は重合性オ

リゴマーからなる高分子固体電解質において、未反応の重合性モノマー及び又は重合性オリゴマーを30重量%以下にすることが提案されており、重合性モノマーとして活性光線により重合する光重合性モノマーが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年の技術の高度化を考慮すれば、上記特開平9-235479号公報及び特開平10-218913号公報開示技術ではまだまだ満足のいくものではなく、イオン伝導度や電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度など更なる改良が望まれる。又、電解液の液漏れや外部応力に対する変形による液漏れ等の問題も懸念されるものである。そこで、本発明ではこのような背景において、電解質の液漏れ等を起こすことなく、イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する高分子固体電解質及びそれをを用いた電気化学素子、特に二次電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】しかるに、本発明者等は、かかる事情に鑑み、鋭意研究をした結果、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を含有させてなる高分子固体電解質が、上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

【0009】本発明では、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなる混合物に活性光線を照射することにより高分子固体電解質とすることが好ましい。更には、ウレタンアクリレート系化合物(A1)が、ポリオールとポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるウレタン(メタ)アクリレートであることが好ましく、特に該ポリオールが、分子量が200~6000で、かつポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることが好ましい。又、本発明では、光重合開始剤(C)を架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して0.5重量%以上含有させてなるとき本発明の効果を顕著に発揮する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。本発明の高分子固体電解質は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)及び電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により架橋し作製された高分子固体電解質である。又、架橋型高分子と電解質塩(B)に非水溶媒を添加し、作製した高分子固体電解質ゲル

は、電解液に匹敵するイオン伝導度を有するため内部抵抗の低い電気化学素子を作製するのに最も好ましい。本発明の高分子固体電解質は単独で電気化学素子に用いても何ら問題はないが、短絡を完全に防止するためにセパレータと複合化して用いてもよい。

【0011】架橋型高分子のマトリクス成分(A)としては、少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を用いることが必要であり、かかるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)としては、特に限定されないが、ポリオールとポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。

【0012】かかるポリオールとしては、特に限定されることなく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコールや、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の他、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール、該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール、カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、水添ポリブタジエンポリオール等のポリブタジエン系ポリオール等が挙げられるが、中でも特に、分子量が200~6000、好ましくは500~5000、更に好ましくは800~4000で、かつ、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることが好ましい。かかる分子量が200未満では、得られるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)の硬化物が脆く伸びを示さないため、応力による変形に追従できなくなり割れや欠けの原因となりやすく、6000を越えると、得られるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)の硬化性が悪くなり、硬化物は外形を保持することが困難となり好ましくない。

【0013】ポリイソシアネートとしては、特に限定されることなく、例えば芳香族系、脂肪族系、環式脂肪族系、脂環式系等のポリイソシアネートが挙げられ、中でもトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート(H-MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルードMDI)、変性ジフェニルメタンジイソシアネート(変性MDI)、水添化キシリレンジイソシアネート(H-XDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H₆XDI)等のポリイソシアネート或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物、これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物等が好適に用いられる。

【0014】更に、ヒドロキシ(メタ)アクリレートとしては、特に限定されることなく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、4-ブチルヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好適に用いられる。

【0015】上記ウレタン(メタ)アクリレートの製造方法については、ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させる方法であれば特に限定されず、公知の方法が採用される。例えば、①ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートの3成分を一括に混合して反応させる方法、②ポリオールとポリイソシアネートを反応させて、1分子当たり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタンイソシアネート中間体を形成した後に該中間体とヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させる方法、③ポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させて1分子当たり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタン(メタ)アクリレート中間体を形成した後に該中間体とポリオールを反応させる方法等が挙げられる。上記反応においては、反応を促進する目的でジブチルチンジラウレート等の触媒を用いること

も好ましい。

【0016】本発明において、上記ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して5重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは10重量%以上、特に好ましくは15重量%以上である。かかる含有量が15重量%未満では活性エネルギー線による架橋反応によって得られるゲル状物が脆く、応力による変形に追従しなくなり好ましくない。

【0017】更に、本発明では、架橋型高分子のマトリクス成分(A)として、上記ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)以外に、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー(A2)を含有することもできる。

【0018】かかる1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー(A2)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル等の単官能モノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシシバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート等の3官能以上のモノマー等が挙げられる。

【0019】又、その他の(メタ)アクリレートとして、例えば、メチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチルエチレングリコール(メタ)アクリレ

ト、プロピルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェニルエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート等のアルキルエチレングリコール、エチルプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブチルプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のアルキルプロピレングリコール(メタ)アクリレート等も挙げられる。上記の中でも、特にエトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が好適に用いられる。

【0020】本発明に用いる電解質塩(B)としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、 LiBR_4 (Rはフェニル基、アルキル基)、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAlCl_4 、リチウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート等の単独あるいは混合物等が挙げられる。中でも、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオンの電解質が好適に用いられる。

【0021】更に、本発明では非水系溶媒を用い非水系電解液を調製するが、該非水系溶媒としては、例えば、カーボネート溶媒(プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート)、アミド溶媒(N-メチホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロリジン)、ラクトン溶媒(γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトン、5-バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等)、アルコール溶媒(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコールシクロヘキサジオール、キシレングリコール等)、エーテル溶媒(メチラル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等)、ニトリル溶媒(ベンゾニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、磷酸類及び磷酸エステル溶媒(正磷酸、メタ磷酸、ピロ磷酸、

ポリ磷酸、亜磷酸、トリメチルホスフェート等)、2-イミダゾリジノン類(1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、ピロリドン類、スルホラン溶媒(スルホラン、テトラメチレンスルホラン)、フラン溶媒(テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン)、ジオキサラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート類、エーテル類、フラン溶媒である。

【0022】非水系電解液中の電解質塩の濃度は非水系溶媒中、通常1.0~7.0モル/lの割合が好ましく、より好ましくは1.0~5.0モル/lの割合である。かかる割合が1.0モル/l未満では充分な固体強度を有する固体電解質が得られず、7.0モル/lを越えると電解質塩の溶解が難しくなり好ましくない。非水系電解液は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対し、通常、200重量%以上が好ましく、より好ましくは400~900重量%、特に好ましくは500~800重量%である。かかる割合が200重量%未満では充分に高いイオン伝導度が得られず、900重量%を越えると非水系電解液の固体化が困難となり好ましくない。

【0023】本発明による電解液の固体化は、上記架橋型高分子のマトリクス成分(A)及び電解質塩(B)を含む非水系電解液を密封容器に注入するか、或いは支持体(例えば、フィルム、金属、金属酸化物、ガラス等)にコーティングした後、熱又は活性光線照射で重合することにより達成される。かかる熱により重合する場合は、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、エチルメチルケトンペルオキシド、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート等の熱重合開始剤が用いられ、本発明では活性光線照射で重合することが好ましく、通常、光、紫外線、電子線、X線等で照射される。

【0024】かかる活性光線照射により重合する場合は、光重合開始剤(C)を架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して0.5重量%以上、好ましくは1.0~10重量%含有させることが好ましい。光重合開始剤(C)が0.5重量%未満では硬化が不充分となり未硬化物を含むため形状安定性が低下するとともに、電気化学素子としての内部抵抗も高くなり好ましくない。

【0025】該光重合開始剤(C)としては、特に限定されず、公知の光重合開始剤を用いることができるが、例えば、ベンゾフェノン、P, P'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、P, P'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、P, P'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエ

ーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ベンジルジメチルケタール、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノン、ナフトキノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジクロロアセトフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、フェニルグリオキシレート、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、ジベンゾスバロン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、トリプロモフェニルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、更には2,4,6-[トリス(トリクロロメチル)]-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシナフチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(ピペリニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシスチリル)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン誘導体、アクリジン及び9-フェニルアクリジン等のアクリジン誘導体、2,2'-ビス(オクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(オクロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(オフルオロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(オメトキシフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(p-メトキシフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,4,2',4'-ビス[ビ(p-メトキシフェニル)]-5,5'-ジフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5,4',5'-ジフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(p-メチルチオフェニル)-4,5,4',5'-ジフェニル-1,1'-ビイミダゾール、ビス(2,4,5-トリフェニル)-1,1'-ビイミダゾール等の特公昭45-37377号公報に開示される1,2'-、1,4'-、2,4'-で共有結合している互変異性体等のヘキサアリアルビイミダゾール誘導体、トリフェニルフォスフィン、そのほかにも2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-[4-モルフォ

リノフェニル]-ブタン等が挙げられ、これら1種又は2種以上が用いられる。

【0026】更に、必要に応じて、増感剤、貯蔵安定剤等も併用される。増感剤としては、尿素、ニトリル化合物(N,N-ジ置換-P-アミノベンゾニトリル等)、燐化合物(トリ-n-ブチルホスフィン等)が好ましく、貯蔵安定剤としては、第4級アンモニウムクロライド、ベンゾチアゾール、ハイドロキノンが好ましい。

【0027】かくして、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質が得られるが、本発明の高分子固体電解質は、液漏れ等を起こすことなく、電極との界面抵抗が低くすることができ、イオン伝導度が高く、固体強度に優れるため、一次電池、二次電池、センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学FET等の電気化学反応を利用した電気化学素子に用いることができ、特に二次電池に応用した場合には大きな効果を示す。

【0028】本発明の電気化学素子に用いる電極は、必要によりバインダー、導電剤を用いて成型される。バインダーとしてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の有機フッ素高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアニリン、ポリアルキルチオフェン等の可溶性導電性高分子を例示できるが、これらに限定されるものではない。導電剤としてはグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチエンブラック等の導電性炭素、ニッケル、銅、チタン、ステンレス鋼等の金属あるいは合金、酸化チタン、酸化インジウム等の導電性酸化物等、ポリピロール等の導電性高分子材料が挙げられるが、導電性炭素が少量の添加量で導電性を改善することができ好ましい。

【0029】本発明の二次電池は、基本的には正極、負極及び高分子固体電解質から構成され、必要によりセパレータを用いてもよい。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物等の1種以上の材質から選ばれる不織布又は織布が挙げられ、短絡を完全に防止することができる。本発明の高分子固体電解質そのものにセパレータとしての機能を持たせる場合はこれらは不要である。

【0030】本発明の二次電池の正極活物質としては、無機系活物質、有機系活物質、これらの複合体が例示できるが、無機系活物質あるいは無機系活物質と有機系活物質の複合体が、特にエネルギー密度が大きくなる点から好ましい。

【0031】無機系活物質としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 NiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 Cr

2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物が挙げられる。有機系活物質としてはポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリカルバゾール、ポリアズレン、ポリジフェニルベンジン等の導電性高分子、炭素体から選ばれる1種又はそれ以上の複合体等が挙げられる。

【0032】本発明の二次電池の負極活物質としては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アルミニウム、鉛、シリコン、マグネシウム等の金属とリチウムとの合金、ポリピリジン、ポリアセチレン、ポリチオフェンあるいはこれらの誘導体のカチオンドープ可能な導電性高分子、リチウムを吸蔵可能な炭素体、 SnO_2 、 TiO_2 等の金属酸化物が挙げられ、中でも炭素体がサイクル寿命、エネルギー密度の点で最も好ましい。炭素体としては、天然黒鉛、石炭コークス、石油コークスの他、有機化合物を原料とした熱分解炭素、天然高分子、合成性高分子を焼成することにより得られる炭素体が挙げられる。本発明の二次電池の形態は、特に限定するものではないが、コイン、シート、円筒、ガム等、種々の形態の電池に実装することができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中「%」、「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

【0034】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-1）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VEST ANAT IPDI」）160部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「CM-211」、重量平均分子量約2100）755部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート85部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-1）を得た（固形分：99.8%、数平均分子量：3000）。

【0035】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-2）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VEST

ANAT IPDI」）115部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「AM-505」、重量平均分子量約4800）825部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート60部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-2）を得た（固形分：99.7%、数平均分子量：5800）。

【0036】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-3）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VEST ANAT IPDI」）101部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダムポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「PR-3007」、重量平均分子量約3000）681部を仕込み、70℃に昇温後、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業社製、「ビスコート#300」）218部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-3）を得た（固形分：98.0%、数平均分子量：4400）。

【0037】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-4）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VEST ANAT IPDI」）61部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「PR-5007」、重量平均分子量約4700）857部を仕込み、70℃に昇温後、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業社製、「ビスコート#300」）82部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-4）を得た（固形分：98.0%、数平均分子

量:11000)。

【0038】ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1-5)の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート(ダイセル・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」)137部、エチレングリコール/1,4-ブタンジオール/アジピン酸からなるポリエステルポリオール(旭電化工業社製、「V14-90」)、重量平均分子量約1800)815部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート48部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート(東京ファインケミカル社製、「LIOI」)0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1-5)を得た(固形分:97.0%、数平均分子量:4500)。

【0039】実施例1

プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(体積比=2/5/3)からなる非水系溶媒に溶解した1.8モル/lのLiN(CF₃SO₂)₂溶液と、0.2モル/lのLiBF₄溶液の当量混合物(I)70部に、単官能モノマーとしエトキシジエチレングリコールアクリレート9部、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)2.5部、光重合開始剤(C)としてベンゾインイソプロピルエーテル0.2部を添加混合し溶解して、光重合性溶液(イ-1)を調製した。

【0040】そして、光重合性溶液(イ-1)をイオン伝導度測定用セルに入れ、コールドミラー集光装置付高圧水銀灯にて照射し、電解液を固体化した。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $3.1 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、530Paであり十分な固体強度が得られた。

【0041】実施例2

実施例1において、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)をウレタン(メタ)アクリレート(A1-2)に変更した以外は同様に行い、光重合性溶液(イ-2)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $1.9 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、950Paであり十分な固体強度が得られた。

【0042】実施例3

実施例1において、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)をウレタン(メタ)アクリレート(A1-3)に変更した以外は同様に行い、光重合性溶液(イ-3)

を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $4.2 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、420Paであり十分な固体強度が得られた。

【0043】実施例4

プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(体積比=2/5/3)からなる非水系溶媒に溶解した2モル/lのLiN(CF₃SO₂)₂溶液70部に、単官能モノマーとしてエトキシジエチレングリコールアクリレート12部、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-4)3部、光重合開始剤(C)としてベンゾインイソプロピルエーテル0.2部を添加混合し溶解して、光重合性溶液(イ-4)を調製した後、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。

【0044】得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $3.7 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、450Paであり十分な固体強度が得られた。

20 【0045】実施例5

実施例1において、ウレタンアクリレート(A1-1)をウレタンアクリレート(A1-5)に変更し、光重合開始剤(C)をベンゾインエチルエーテルに変更した以外は同様に行い、光重合性溶液(イ-5)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、1200Paであり十分な固体強度が得られた。

30 【0046】比較例1

実施例1において、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)をトリメチロールプロパントリアクリレートに変更した以外は同様に行い、光重合性溶液(イ-6)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $6.8 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、3500Paであった。これは固体強度については充分なものであったが、イオン伝導度についてはかなり劣るものであった。

40 【0047】尚、イオン伝導度の測定は、測定温度25℃で、対極として、底面を除いた内周面を絶縁テープで被覆したSUS製円筒状容器(内径20mm)を用い、この容器内に固体電解質を充填し、その固体電解質表面に、作用極として、直径18mmのSUS製円柱体を圧着させることによって行った(イオン伝導度測定用セル)。複素ずり弾性率は、貯蔵弾性率(G_1)と損失弾性率(G_2)から次式で求められる。(TA Instruments社製のAR-1000を用い、測定温度30℃、測定周波数 $10^{-2} \sim 1$ (Hz)にて測定した。)

$$\text{複素ずり弾性率} = \sqrt{G_1^2 + G_2^2}$$

【0048】実施例6

電気化学素子の作製

・正極の作製

硫酸及び酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて化学重合で合成したポリアニリン12部をN-メチルピロリドン60部に溶解し、該溶液に結晶性五酸化バナジウム（平均粒径2.5μm）を加えて、不活性雰囲気下でロールミ法を用いて混合分散して正極用塗料を調製した。これを大気中にワイヤーバーを用いて20μmアルミニウム電解箔上に塗布し、100℃15分間乾燥させ、膜厚30μmの正極を作製した。

【0049】・負極の作製

ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学KF-1000）15部をN-メチルピロリドン35部に溶解し、更に溶液に天然黒鉛を50部加えた組成物をロールミ法にて不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを大気中にてワイヤーバーにて20μm銅箔上に塗布し、80℃20分間乾燥させ、膜厚60μmの電極を作製した。

【0050】上記正極及び負極に光重合性溶液（イー1）を浸透させ、高圧水銀灯を照射して、電解液を固体

化した。これを、発電素子部に均一に圧力をかけつつ三辺を封止し、残りの一辺を減圧下、封止して電池を作製した。充放電試験は北斗電工社製HJ-201B充放電測定装置を用いて、0.7mAの電流で、電池電圧が0Vになるまで充電し、1時間の休止後、0.7mAの電流で電池電圧が0.8Vまで放電し、この充放電を繰り返した。この時の初期と100サイクル目の放電容量は、初期が12.6mAhで、100サイクル後が12.4mAhであった。又、短絡しない充分な固体強度をもった電気化学素子が作製できた。

【0051】

【発明の効果】本発明は、架橋型高分子のマトリクス成分（A）及び電解質塩（B）からなり、該マトリクス成分（A）の重合反応により架橋し作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分（A）として少なくともウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）を含有させるため、液漏れ等を起こすことなく、イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に充分な固体強度を有する高分子固体電解質が得られるものであり、該高分子固体電解質を用いた電気化学素子、特に、二次電池は非常に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AC03 AC04 AC06 AE04 AG03
AG04 AG05 AG09 AG12 AG13
AG14 AG15 AG23 AG24 AG27
AJ01 AJ08 BA07 BA08 BA19
BA20 BA21 BA23 BA24 BA26
CA13 CA14 CA15 CA16 CB03
CB09 CB10 CC02 CC05 CC06
CC08 CD00
5G301 CA16 CA30 CD01
5H024 FF21 FF31
5H029 AJ02 AM02 AM07 AM16 EJ14

DERWENT-ACC-NO: 2001-274236

DERWENT-WEEK: 200129

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymer solid electrolyte and its preparation

INVENTOR: FAN, S; LI, Y ; ZHANG, Z

PATENT-ASSIGNEE: INST CHEM CHINESE ACAD SCI[CHCHN]

PRIORITY-DATA: 1999CN-0109568 (July 9, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
CN 1280149 A	January 17, 2001	N/A	000	C08L 083/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
CN 1280149A	N/A	1999CN-0109568	July 9, 1999

INT-CL (IPC): C08K003/10, C08L071/00 , C08L083/14 , H01M010/00

ABSTRACTED-PUB-NO: CN 1280149A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The solid polymer electrolyte consists of crosslinked network polymer and inorganic lithium salt. It is prepared by mixing crosslinked network prepolymer, crosslinking agent and inorganic lithium salt in the weight ratio of 1:0.2:0.24-0.72, and dissolving in anhydrous THF. The reaction is carried out at 75-95 deg. C in the presence of dibutyl tin di laurate as catalyst. It may form film in a single process, has high ionic conductivity and may be used as electrolytic material in secondary lithium ion battery.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYMER SOLID ELECTROLYTIC PREPARATION

DERWENT-CLASS: A85 L03 X16

CPI-CODES: A08-C01; A08-C03; A08-D01; A08-M09A; A08-S02; A09-A03; A11-C02;
A12-E06; L03-E01C;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-J01A; X16-J08;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-083317
Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-195893

DERWENT-ACC-NO: 2001-375408

DERWENT-WEEK: 200140

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gel polymer solid electrolyte and preparation process
and use thereof

INVENTOR: FANG, S; LI, Y ; ZHANG, Z

PATENT-ASSIGNEE: INST CHEM CHINESE ACAD SCI[CHCHN]

PRIORITY-DATA: 1999CN-0111590 (August 20, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
CN 1285375 A	February 28, 2001	N/A	000	C08L 083/14

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
CN 1285375A	N/A	1999CN-0111590	August 20, 1999

INT-CL (IPC): C08J003/24, C08K005/16 , C08L083/14

ABSTRACTED-PUB-NO: CN 1285375A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The gel polymer solid electrolyte is formed from three-dimensional network polymer with internal plasticization chain, inorganic lithium salt and polar small molecular plasticizer. The three-dimensional network polymer, crosslinking agent, inorganic lithium salt and polar small-molecular plasticizer are mixed in a mixing ratio of (parts by weight) 1:0.2:0.24-0.72:0.5-2.0, and dissolved with anhydrous THF, then under the action of catalyst dibutyltin dilaurate the above-mentioned materials are reacted with stirring 75-95 deg.C to obtain polymer solid electrolyte. It can be once film-formed, and possesses high room-temp. ion conductivity, can be used as electrolyte material in lithium ion secondary cell.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: GEL POLYMER SOLID ELECTROLYTIC PREPARATION PROCESS

DERWENT-CLASS: A85 L03 X16

CPI-CODES: A08-M09A; A08-P01; A09-A03; A12-E06; L03-E01C;

EPI-CODES: X16-B01F1; X16-J01A; X16-J02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-114846

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-274712

PAT-NO: JP408064028A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08064028 A

TITLE: GEL ELECTROLYTE

PUBN-DATE: March 8, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSADA, MANABU

AKASHI, HIROYUKI

TAKEMORI, SHINICHI

SEKAI, KOUJI

OZAWA, HITOSHI

NAKAJIMA, KAORU

KARASHIMA, SHUICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

N/A

SONY CORP

N/A

APPL-NO: JP06203249

APPL-DATE: August 29, 1994

INT-CL (IPC): H01B001/06, C08G018/48, C08L075/08, H01M006/18

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase gel strength, and also enhance an ion transmission rate by forming composition composed of specified water absorptive polyalkyleneoxide denatured material, and of non-organic oxide, irradiating electron beam on the composition, and letting the composition be impregnated with electrolyte and non-aqueous organic solvent thereafter.

Polyethylene oxide

CONSTITUTION: Let a compound of polyalkylene oxide whose weight average molecular weight is 1000 to 1000000, with polyol and isocyanate be reacted under a presence of catalyst in a tin system and/ or in an amine system to obtain polyalkylene oxide denatured material in such a way that a ratio of the sum of end hydroxyl groups and polyol hydroxyl groups to the number of the isocyanate groups of an isocyanate compound is 0.5 to 2.0. Hundred parts of the aforesaid denatured material by weight is blended with 0.1 to 20 parts of non-organic oxide by weight, which is less than 10 μ m in grain size, so as to

be formed into a composition, electron beam of 5 to 500K Gy is irradiated on the aforesaid composition thereafter, the composition is then impregnated with organic solvent in a non-aqueous system whose non-organic electrolyte concentration is 10^{-3} to 3 mol/l at a rate of 0.001 l through 20 g per 1 g of polyalkylene oxide.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1996-193405

DERWENT-WEEK: 199620

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gel-like electrolyte for battery or electrochemical device material - produced by reacting poly:alkylene oxide with poly:ol and isocyanate cpd. in presence of amine- or tin-based catalyst

PATENT-ASSIGNEE: SONY CORP[SONY] , SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD[SEIT]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0203249 (August 29, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08064028 A	March 8, 1996	N/A	008	H01B 001/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 08064028A	N/A	1994JP-0203249	August 29, 1994

INT-CL (IPC): C08G018/48, C08L075/08 , H01B001/06 , H01M006/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08064028A

BASIC-ABSTRACT:

Polyalkylene oxide having a wt.-ave. mol. wt. of 1,000-1,000,000 is allowed to react with polyol, and an isocyanate cpd. in the presence of an amine-based and/or a tin-based catalyst to obtain a thermoplastic water-absorbing polyalkylene oxide modified substance. A compsn. consisting of the 100 pts. wt.-thermoplastic water-absorbing polyalkylene oxide modified substance and a 0.1-20 pts. wt.-inorganic oxide is formed. The formed compsn. is irradiated with an electron beam of 5-500 KGy. An electrolyte and a non-aqueous organic solvent are impregnated into the compsn.

USE - The gel-like electrolyte is used for a battery or an electrochemical device material.

ADVANTAGE - The gel-like electrolyte exerts good ion conductivity, and produces high crosslinking density by electron beams irradiation. The high crosslinking density results in superior mechanical strengths. Thin film formation is available though the electrolyte contains the inorganic oxide. Thin film formation is provided to the resulting battery and electrochemical device material. The use of the electrolyte for a lithium battery provides the thin lithium battery with high voltage, large electrical capacity, flat discharge characteristics, good low-temp. characteristics, and wide temp.-range

application.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: GEL ELECTROLYTIC BATTERY ELECTROCHEMICAL DEVICE MATERIAL
PRODUCE
REACT POLY ALKYLENE OXIDE POLY OL ISOCYANATE COMPOUND PRESENCE
AMINE TIN BASED CATALYST

DERWENT-CLASS: A25 A85 L03 X12 X16

CPI-CODES: A02-A; A02-A07; A05-G03; A11-C02B; A12-E06; A12-E09; L03-E01C;

EPI-CODES: X12-D01X; X16-A02; X16-J02; X16-J08;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0644U; 1510U ; 1520U ; 1544U ; 1694U ;
1966U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47 ; R00370
G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47 ; R01455 G1854
G1843 D01 D11 D10 D50 D88 F73 ; R00735 G1887 G1854 G1843 D01 D11
D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F73 ; R01392 G1912 G1854 G1843 D01 D11
D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89 F73 ; G1069 G1025 G0997 D01 F28 F26
D11 D10 D50 D89 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26
; R00137 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F28 F26 ; R00908 G1036
G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26 ; R01422 G1047 G1025 G0997
D01 D11 D10 D50 D86 F28 F26 ; P1058*R P1592 P0964 H0260 F34 F77
H0044 H0011 D01 ; P1638 P1592 F77 D01 ; H0033 H0011 ; P0055 ; L9999
L2528 L2506 ; L9999 L2824 ; H0317 ; K9723 ; K9814 K9803 K9790 ;
S9999 S1365 ; S9999 S1627 S1605

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND04 ; Q9999 Q8764 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; Q9999 Q7396
Q7330 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; B9999 B3407 B3383 B3372 ; B9999
B3269 B3190 ; B9999 B5016*R B4977 B4740 ; B9999 B4091*R B3838 B3747
; K9665

Polymer Index [1.3]

018 ; R01013 D01 D11 D10 D50 D86 F08 F07 ; R00743 G2153 D01 D11
D10 D50 D86 F08 F07 F29 F26 ; R01188 G1672 G1649 D01 D05 D24 D22
D32 D45 D50 D86 F09 F07 ; R05124 D01 D11 D10 D50 D61 D68 D92 F36
F35 Sn 4A ; R00415 D01 D11 D10 D50 D61 D68 D95 Sn 4A ; R05350 D01
D11 D10 D50 D61 D93 F36 F35 Sn 4A ; C999 C102 C000 ; C999 C306 ;
C999 C340

Polymer Index [1.4]

018 ; R01694 D00 F20 O* 6A Si 4A ; R01966 D00 F20 Ti 4B Tr O* 6A
; R01520 D00 F20 Zn 2B Tr O* 6A ; R01510 D00 F20 Mg 2A O* 6A ; R01544
D00 F20 Al 3A O* 6A ; B9999 B3509 B3485 B3372 ; A999 A793

Polymer Index [1.5]

018 ; R00844 G1296 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D46 D50 D63 D75 D84 F44
; R00644 G2131 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D75 D84 F43 ; A999 A475

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-061294

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-162021

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64028

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06		A		
C 0 8 G 18/48	NDZ			
C 0 8 L 75/08	NFY			
H 0 1 M 6/18		E		

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-203249

(22) 出願日 平成6年(1994)8月29日

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

(74) 上記1名の代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(72) 発明者 長田 学

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社第2研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル状電解質

(57) 【要約】

【目的】 電池や電気化学デバイス材料用のゲル状電解質の提供。

【構成】 重量平均分子量が1000~100万のポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物とをアミン系および/またはスズ系触媒の存在下で反応させて得られる熱可塑性を有する吸水性ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物を成型し、5~500KGyの電子線を照射した後に電解質および非水系有機溶剤を含浸させてなるゲル状電解質。

【効果】 加工性が良好で薄膜化が可能で非水電解質溶液を吸収した際も十分なゲル強度を有し、イオン伝導率も良好なゲル状電解質が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が1000~100万のポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物とをアミン系および/またはスズ系触媒の存在下で反応させて得られる熱可塑性を有する吸水性ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物を成型し、5~500KGyの電子線を照射した後に電解質および非水系有機溶剤を含浸させてなるゲル状電解質。

【請求項2】 ポリアルキレンオキシドがポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、これらの混合物、およびこれらの共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項3】 ポリオールが、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および1,9-ノナンジオールからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項4】 イソシアネート化合物が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよび2,4-トリレンジイソシアネートからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項5】 アミン系触媒が、トリエチルアミン、トリエタノールアミンおよびトリエチレンジアミンからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項6】 スズ系触媒が、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレートおよびスタナスオクトエートからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項7】 無機酸化物が疎水処理したシリカおよび/または酸化チタンである請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項8】 無機酸化物が親水性のシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムよりなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項9】 電子線を酸素濃度15vol%以下で照射する請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項10】 電解質が、無機電解質である請求項1記載のゲル状電解質。

【請求項11】 非水系有機溶剤が、プロピレンカーボネートまたはγ-ブチロラクトンである請求項1記載のゲル状電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ゲル状電解質に関する。さらに詳しくは一次電池、二次電池および電気化学デバイス用材料として好適なゲル状電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム電池や電気化学デバイスが活発に研究されている。特にリチウム電池は電圧が高い、電気容量が大きい、放電特性が平坦である、低温特性が良い、広い温度範囲で使用できる等の特徴を有しており、広範囲の用途に用いられている。これらのリチウム電池には、通常 LiClO_4 等の電解質を炭酸エステル等に溶解した非水電解質溶液が用いられている。

【0003】 しかしながら、液体電解質は部品外部への液洩れ、電解質の溶出などが発生しやすいため長期信頼性に欠けていた。

【0004】 また、近年リチウム電池の厚みが薄型化しており、両電極に挟まれたゲル状電解質の厚みが100 μm ~数100 μm 程度のものが要求されている。従って、折り曲げた際両電極が短絡しやすくなっている。これを防止するためゲル状電解質としては、ゲル強度の高いものが要求されている。

【0005】 特開平1-112667号には、非水電解質溶液を固体化する方法としてポリエチレンオキシドにモノまたはポリイソシアネート化合物を反応させて得られるポリエチレンオキシド変性物に前記非水電解質溶液を吸収させて用いる方法が記載されている。しかしながら、この方法で得られるゲル状電解質は薄膜化した場合、ゲル強度に問題があり、長期信頼性に欠けていた。

【0006】 そこで、本出願人は上記問題点を解決すべく研究した結果、ポリアルキレンオキシドとイソシアネート化合物を反応させて得られるポリアルキレンオキシド変性物と無機酸化物の組成物に非水電解質溶液を含浸させて得られるゲル状電解質がゲル強度も高く、イオン伝導率も良好なことを見出し、すでに特許出願した(特願平4-239418号)。しかし、この方法で得られたゲル状電解質も、さらに薄膜化する場合には成型が困難になったり、成型ができてその強度が充分でなかったりする欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、加工性が良く薄膜化が可能で非水電解質溶液を吸収した際にも充分なゲル強度を有し、かつイオン伝導率も良好なゲル状電解質を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物とを反応させて得られる吸水性ポリアルキレンオキシド変性物と無機酸化物からなる組成物に電子線を照射することにより架橋度が上がり、その結果ゲル強度が高くなることを見出した。

【0009】 さらに、架橋度が増し、結晶性も低下するためイオン伝導率も上がることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、重量平均分子量が1000～100万のポリアルキレンオキシドとポリオールと、イソシアネート化合物とをアミン系および／またはスズ系触媒の存在下で反応させて得られる熱可塑性を有する吸水性ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1～20重量部からなる組成物を成型し、5～500KGyの電子線を照射した後に電解質および非水系有機溶剤を含浸させてなるゲル状電解質を提供するものである。

【0011】本発明で用いられるポリアルキレンオキシドは、重量平均分子量が1000～100万のポリアルキレンオキシドであり、その例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体およびポリブチレンオキシド等を挙げることができる。なかでも、重量平均分子量が2000～10万のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドおよびエチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合体等が好ましく用いられる。

【0012】重量平均分子量が1000未満の場合、得られるポリアルキレンオキシド変性物をフィルム成型する際の加工温度が高くなって、フィルム成型が困難となったり、該ポリアルキレンオキシド変性物に電子線を照射して得られるゲル状電解質は非水電解質溶液に対する吸収能が極端に低くなり、良好なイオン伝導率を示さない。一方、重量平均分子量が100万を超える場合には、得られるポリアルキレンオキシド変性物に電子線を照射しても、高い架橋密度とならないため、ゲル強度が弱くなってしまう。

【0013】本発明で用いられるポリオールとしては、同一分子内に水酸基(—OH)を2個以上有する有機化合物、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリルモノアセテート、グリセリルモノブチレート、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ビスフェノールA、グリセリン等を挙げることができる。好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール等が用いられる。

【0014】上記したポリアルキレンオキシドとポリオールとを架橋するのに用いるイソシアネート化合物としては、同一分子内にイソシアネート基(—NCO)を1個または2個以上有する有機化合物、例えば、n-プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ベンジルイソシアネー

ト、フェニルイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,8-ジメチルベンゾール-2,4-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、TDIの3量体、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリメチロールプロパンなどのポリオールにその活性水素の数に対応するモル数のジイソシアネートを反応して得られるウレタンイソシアネート化合物、ポリイソシアネートアダクト等を挙げることができる。好ましくは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)等が用いられる。

【0015】本発明におけるポリアルキレンオキシド、ポリオールおよびイソシアネート化合物の使用割合は、ポリアルキレンオキシドの末端水酸基とポリオールの有する水酸基の和とイソシアネート化合物の有するイソシアネート基の数の比(R値)(—NCO基/—OH基)が0.5～2.0となる範囲、好ましくは、0.8～1.8となる範囲から選択される。R値が0.5未満の時は、架橋密度が低くなり充分なゲル強度を有するポリアルキレンオキシド変性物が得られない。一方、R値が2.0を超えると、架橋密度が高くなるのみならず、得られたポリアルキレンオキシド変性物は成型する際の加工性が悪くなると共に非水電解質溶液に対する吸収能も極端に低くなるため好ましくない。

【0016】ポリアルキレンオキシドのモル数は、重量を平均分子量で除することにより求められる。

【0017】上記イソシアネート化合物の使用量は、イソシアネート化合物の種類および反応条件によっても異なるが、一般的にはポリアルキレンオキシド100重量部に対して、0.5～80重量部、好ましくは、1～50重量部の範囲である。0.5重量部より少ない量では、得られるポリアルキレンオキシド変性物の架橋密度が低くなって、電子線照射後も充分なゲル強度を有しないため好ましくない。一方、80重量部より多量に用いた場合、得られるポリアルキレンオキシド変性物を成型する際の加工温度が高くなり成型が困難になるため好ましくない。

【0018】本発明においては、上記ポリアルキレンオキシドとポリオールとをイソシアネート化合物と反応させる際、反応促進のために触媒としてアミン系化合物および／またはスズ系化合物を用いる。かかる触媒の存在下で反応させることにより、ビウレット結合やアロファネート結合といった架橋反応が進行し、得られるポリアルキレンオキシド変性物は水に不溶となり吸水性樹脂となる。

【0019】触媒として用いられるアミン系化合物としては、トリエチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレン

ジアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、N-メチル、N'-(2-ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリエタノールアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。好ましくは、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン等が用いられる。

【0020】スズ系化合物としては、スタナスオクトエート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマーカブチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズマーカブチド等を挙げることができる。好ましくは、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエートが用いられる。

【0021】これら触媒として用いるアミン系化合物、スズ系化合物はそれぞれ単独で、または混合して用いてもよく、その添加量は反応条件によっても異なるが、ポリアルキレンオキシド100重量部に対して、0.01~1.0重量部、好ましくは0.01~0.5重量部である。0.01重量部より少ない場合、反応に時間がかかると同時に、電子線照射後に得られる材料のゲル強度が弱いためゲル状電解質として望ましくない。一方、1.0重量部より多い場合、架橋密度が高くなり、得られるポリアルキレンオキシド変性物の溶融粘度が高くなり加工性が悪くなるため望ましくない。

【0022】ポリアルキレンオキシド、ポリオールにイソシアネート化合物を反応させる方法としては、適当な溶媒を用い所定温度に加熱して溶液状で反応させる方法が一般的であるが、分散状で反応させたり、粉末状で反応させたり、あるいは粉末または固体状で反応物を均一に混合した後反応させることもできる。反応温度は通常50~150℃が適当である。

【0023】次に、吸水性ポリアルキレンオキシド変性物に添加して一緒に成型すべき無機酸化物としては、表面を疎水処理したシリカ、酸化チタン等を挙げることができる。

【0024】疎水処理したシリカとしては、例えば、表面をメチル基、オクチルシリル基、トリメチルシリル基、シリコーンオイルで覆ったアモルファスシリカ(例えばアエロジルR805、R812、R202等:日本アエロジル社製)が挙げられる。

【0025】また、疎水処理したチタンとしては、例えば表面をラウリル酸アルミニウムで処理したルチル型酸化チタン(例えばMT-100S等:テイカ株式会社)が挙げられる。

【0026】その他に、表面処理を施していない親水性のシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムも、本発明における無機酸化物として用いることができる。

【0027】表面が親水性の無機酸化物を使用した場合には、表面の水酸基とイソシアネート化合物との架橋も生じるためゲル強度がより高くなり、好ましい場合が多い。

【0028】これらの無機酸化物の粒径は、均一分散性の点から通常100μm以下、好ましくは80μm以下の微細なものが好ましい。

【0029】該無機酸化物のポリアルキレンオキシド変性物への添加方法は、ポリアルキレンオキシド変性物の製造時、すなわち、上記のポリアルキレンオキシドと、ポリオールと、イソシアネート化合物との反応時に添加するか、または、該反応によりポリアルキレンオキシド変性物を製造した後に溶融混合する方法などいずれの方法でも良い。

【0030】これら無機酸化物の添加量は、用いるポリアルキレンオキシド変性物100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは、0.5~10重量部である。0.1重量部未満では充分なイオン伝導率向上の効果が得られない。また20重量部を超えて添加しても添加量に見あった効果が得られないだけでなく、得られるポリアルキレンオキシド変性物との組成物の成型加工性が低下するため好ましくない。

【0031】かくして得られるポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物は、それ自体溶媒に可溶であり、シート、フィルム状に成型するに際し、優れた加工性を示す。

【0032】ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物が可溶な溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、セロソルブ、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶媒、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類およびこれらの混合物が挙げられる。

【0033】前記組成物をシート化するには、熱プレス、押出成型機(Tダイ)やカレンダーロール等、通常使用されるものを用い、80~180℃に加熱して通常の0.5~5mmの厚さのシートが得られる。

【0034】また、フィルム化するには、熱プレスや押出成型機(インフレーションダイ)を用い、加熱溶融してフィルム化する。また、上記溶媒に溶解させ、キャストニングによりフィルムを得ることもできる。このようにして、厚みが5~500μmのフィルムが得られる。

【0035】本発明のゲル状電解質では、上記の方法で得られたフィルムやシートなどの成型物に電子線を照射し、これによりさらに架橋の程度を高める。

50 【0036】吸水性ポリアルキレンオキシド変性物10

0重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物は、それ自体では熱可塑性を有したり、溶媒に可溶性であるが、電子線照射後は熱可塑性がほとんどなくなったり、溶媒に不溶性となる。そのため、フィルムやシートへの成型は電子線照射前に行う。

【0037】電子線による照射は、照射量が5~500 KGy、好ましくは30~400 KGyさらに好ましくは60~300 KGyで行われる。照射量が5 KGy未満では、ゲル強度が充分とならない。また、照射量が500 KGyを超えると吸水性ポリアルキレンオキシド変性物の分解が優先して起こり、ゲル強度の低下をきたしてしまう。

【0038】電子線照射を行うには、材料雰囲気酸素濃度を15vol%以下、好ましくは10vol%以下にコントロールして行う。酸素濃度が15vol%より高濃度の場合には、電子線照射によって生成する酸素ラジカルにより、吸水性ポリアルキレンオキシド変性物の分解が優先して起こり、そのため、ゲル強度の低下を引き起こすため好ましくない。

【0039】本発明のゲル状電解質は、前記ポリアルキレンオキシド変性物100重量部と無機酸化物0.1~20重量部からなる組成物を成型し電子線照射した後に、非水電解質溶液（無機電解質濃度、約 10^{-3} ~3モル/L）をポリアルキレンオキシド組成物1gに対し0.001~20g含浸させて得られる。なお、本明細書中では、非水電解質溶液とは、後記電解質および非水系溶剤よりなり、前者を後者に溶解したものをいう。

【0040】まず、電解質としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiBr 、 LiSCN 、 NaI 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3CO_2 、 NaBr 、 NaSCN 、 KSCN 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NI}$ 等を挙げることができる。

【0041】好ましくは、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩等の無機電解質、さらに好ましくは、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 が用いられる。

【0042】また、非水系有機溶剤としては、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン、スルホラン、3-メチルスルホラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム等を挙げることができる。好ましくは、プロピレンカーボネートもしくはγ-ブチロラクトンが用いられる。

【0043】かくして得られる本発明のゲル状電解質は、電池および他の電気化学デバイス用材料として優れ

ており、特にリチウム電池のゲル状電解質として好適に用いられる。

【0044】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0045】なお得られたポリアルキレンオキシド変性物のフィルム化および該フィルムのイオン伝導率の測定、ゲル強度の測定は、以下の方法に従って行った。

①フィルム化

吸水性ポリアルキレンオキシド変性物と無機酸化物からなる組成物2gをテフロンシートで挟み、120℃、150 Kg/cm²のプレス条件下でプレスし、厚みが約50 μmのフィルムを成型した。

②電子線照射

①で得られたフィルムを窒素置換により所定の酸素濃度に調整したPET袋内に封入した。引続き、以下の装置を用いて、5 KGy/1バスの条件で所定の照射量になるまでPET袋上より電子線照射を施した（移動照射）。電子ビーム発生装置（日新ハイボルテージ社製 NPS EPS-5）

加速電圧 5 MV

ビーム電流 1.5 mA

【0047】③イオン伝導率の測定

前記で得られたフィルムに、このフィルムの厚みが100 μm程度になるように、1 M- LiClO_4 （無水物）、1 M- LiBF_4 （無水物）または1 M- LiPF_6 （無水物）/プロピレンカーボネート溶液またはγ-ブチロラクトン溶液に24時間浸漬し、含浸させ、このゲル状電解質のフィルムを直径0.5 cmの円盤状に打ち抜いた。この両面を、リチウム電極で挟みセルを構成し、電気化学インピーダンス測定装置（北斗電工株式会社製 HZ-1 AC）により、室温にて周波数0.05 Hz~100 KHzで交流インピーダンスを測定し、イオン伝導率を求めた。

【0048】④ゲル強度

前記で得られたフィルムに、このフィルムの厚みが100 μm程度になるように、1 M- LiClO_4 （無水物）または1 M- LiBF_4 （無水物）/プロピレンカーボネート溶液またはγ-ブチロラクトン溶液に24時間浸漬し、含浸させた後、フィルムの強度（dyn/cm²）をカードメータ・マックス（飯尾電機株式会社 ME-303）を用いて以下の条件で測定した。

荷重 100 g

感圧軸 3 mmφ

可動台速度 1 インチ/7 秒

【0049】実施例1~5

冷却器、窒素導入管、温度計および攪拌器を備えた1リットルの4ツ口セバラブルフラスコに重量平均分子量20000のポリエチレンオキシド100 g、トルエン5

50mlを仕込んだ後、水分除去のため蒸留により200mlのトルエンを留出させた。そこへ、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート3.1gと1,4-ブタンジオール0.72gとトリエチレンジアミン0.023gを添加し、110℃にて3時間反応を行った。その後、反応液にヘキサン175mlを添加し、室温まで冷却してポリマーを析出させた。このスラリーを濾過し、減圧乾燥して白色のポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0050】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性シリカ（トクシールP 徳山曹達製）を0.5、1、3、6、10重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して各組成物を得た。得られた各組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyとなるように電子線照射した。

【0051】その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0052】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0053】実施例6

無機酸化物として疎水性シリカ（R-805 日本アエロジル製）を用い、添加量を1.0重量部にした以外は実施例1と同様にして得た組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyになるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄/プロピレンカーボネート溶液を含浸させ前記方法によりイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0054】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0055】実施例7

無機酸化物として親水性チタン（MT-500B ティカ製）を用い、添加量を1.0重量部にした以外は実施例1と同様にして得た組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyになるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液を含浸させ前記方法によりイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0056】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0057】実施例8

重量平均分子量8500のポリエチレンオキサイド100g、ポリオールとしてプロピレングリコール1.04

g、イソシアネート化合物としてトリレンジイソシアネート（TDI）4.5g、触媒としてトリエチルアミン0.2gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0058】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性酸化亜鉛（FINEX-25 堺化学工業製）を3重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度10vol%にて照射量が150KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0059】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0060】実施例9

重量平均分子量10万のポリエチレンオキサイド100g、ポリオールとして1,9-ノナンジオール0.19g、イソシアネート化合物としてヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）0.48g、触媒としてスタナスオクトエート0.02gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0061】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性酸化マグネシウム（和光化学工業）を1重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度5vol%にて照射量が100KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0062】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄（無水物）/プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0063】実施例10

重量平均分子量11000のポリエチレンオキサイド80gと重量平均分子量4000のプロピレンオキシド20g、ポリオールとしてエチレングリコール0.76g、イソシアネート化合物として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）5.84g、触媒としてジブチルスズジラウレート0.04gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0064】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性シリカ（ファインシールT32 徳山曹達製）を2重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて熔融混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度10vol%

にて照射量が150KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0065】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0066】実施例11

重量平均分子量5000のポリブチレンオキシド100g、ポリオールとして1,4-ブタンジオール2.16g、イソシアネート化合物として4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)10.5g、触媒としてトリエタノールアミン0.10gを用いた以外は実施例1と同様にして、ポリエチレンオキシド変性物100gを得た。

【0067】このポリエチレンオキシド変性物100重量部に対して親水性の酸化チタン(MT-500B ティカ製)を4重量部になるように粉体混合した後に、120℃にて溶解混合して組成物を得た。得られた組成物を前記方法によりフィルム化し、酸素濃度3vol%にて照射量が200KGyとなるように電子線照射した。その後、非水電解質溶液として1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液を含浸させ上記測定方法に従ってイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0068】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、いずれも1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。 *

*【0069】実施例12

電解質溶液を1M-LiBF₄ (無水物) / γブチロラクトンにした以外は、すべて実施例2と同様にしてイオン伝導率、ゲル強度を測定した。

【0070】結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、1M-LiBF₄ (無水物) / γブチロラクトン溶液に可溶となり測定不能であった。

【0071】実施例13

電解質溶液を1M-LiPF₆ (無水物) / プロピレンカーボネートにした以外は、すべて実施例2と同様にしてイオン伝導率、ゲル強度を測定した。結果を表1に示す。なお、電子線照射前は、1M-LiPF₆ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶となり測定不能であった。

【0072】比較例1

実施例1で得たポリエチレンオキシド変性物に無機酸化物を添加しない以外は実施例1と同様にフィルム化し、電子線照射した。結果を表2に示す。

【0073】比較例2

実施例1で得たポリエチレンオキシド組成物を、酸素濃度21vol%にて照射量が100KGyとなるように電子線照射した。得られたフィルムは1M-LiClO₄ (無水物) / プロピレンカーボネート溶液に可溶であった。結果を表2に示す。なお、以下の表1および2中、「電解質溶液」とは、非水電解質溶液をいう。

【0074】

【表1】

試料番号	ポリマー種類	分子量	硬化剤化合物	R値 NCO/OR	無機酸化物種類	添加量	照射条件線量 (%)	電解質溶液	フィルム厚(μm)	酸素濃度	イオン伝導率 nS _{cm} ⁻¹ (室温)	ゲル強度 (x10 ⁵ dyn/cm ²)				
					親水疎水				照射前	照射後	照射前	照射後				
1	PEO	2万	MDI	1.4 BDO	0.95	○	シリカ (和光純薬工業)	0.5	5.0	100	1M LiClO ₄ /PC	40	90	5.0	溶解	18.4
2	↓	↓	↓	↓	↓	○	↓	1.0	↓	↓	↓	50	110	5.5	↓	22.0
3	↓	↓	↓	↓	↓	○	↓	3.0	↓	↓	↓	55	110	5.8	↓	25.2
4	↓	↓	↓	↓	↓	○	↓	6.0	↓	↓	↓	55	110	6.0	↓	28.5
5	↓	↓	↓	↓	↓	○	↓	10.0	↓	↓	↓	60	110	6.0	↓	30.3
6	↓	↓	↓	↓	↓	○	シリカ (和光純薬工業 R-805)	1.0	↓	↓	↓	50	100	6.0	↓	15.3
7	↓	↓	↓	↓	↓	○	チタン (チカ MT-500B)	1.0	↓	↓	↓	50	100	5.4	↓	20.7
8	PEO	8500	TDI	PG	0.90	○	酸化亜鉛 (和光純薬工業 FINEX-25)	3.0	10.0	150	↓	45	100	5.3	↓	18.7
9	↓	10万	HDI	1.9 NDO	1.3	○	酸化マグネシウム (和光純薬工業)	1.0	5.0	100	↓	45	100	5.2	↓	15.7
10	PEO/PPO	1.1万/0.4万	MDI	EG	0.95	○	シリカ (和光純薬工業 フィイナ-AT32)	2.0	10.0	150	↓	50	110	5.4	↓	20.2
11	PBO	0.5万	MDI	1.4 BDO	0.95	○	チタン (チカ MT-500B)	4.0	3.0	200	↓	50	100	5.9	↓	18.2
12	PEO	2万	MDI	1.4 BDO	0.95	○	シリカ (和光純薬工業)	1.0	5.0	100	1M LiBF ₄ /BL	50	100	5.1	↓	19.8
13	PEO	2万	MDI	1.4 BDO	0.95	○	シリカ (和光純薬工業)	1.0	5.0	100	1M LiPF ₆ /PC	50	100	5.0	↓	18.8

【0075】

※50※【表2】

試料	ポリオレフィン 種類	分子重量	イソシアト 化合物	イソシアト 化合物	R値	無機酸化物 (種類)	添加量	照射条件 線量 (%)	電解質 溶液	薄膜厚(μm) 照射前 照射後 吸収前 吸収後	イオン伝導率 mScm ⁻¹ (室温)	ゲル強度 (x10 ⁸ dyn/cm ²) 照射前 照射後				
1	P E O	2万	M D I	1,4 B D O	0.95		無添加	0	5.0	100 LiClO ₄ /PC	50	100	2.1	溶解	10.6	
2	↓	↓	↓	↓	↓	○	シリカ (触媒トク-AP)	1.0	21.0	↓	↓	40	溶解	溶解	↓	溶解

【0076】

【発明の効果】本発明によって得られるゲル状電解質は、良好なイオン伝導率を示すのみならず、電子線照射により架橋密度が高くなるため機械的強度に優れている。そのため、無機酸化物を含むにもかかわらず薄膜化が可能で、電解質に用いた場合、電池および電気化学用*

* 材料の更なる薄型化を達成できる。特に、リチウム電池のゲル状電解質に用いた場合は、小型であるにもかかわらず、高電圧、大電気容量、平坦な放電特性、良好な低温特性を有し、広い温度範囲で使用できる薄型のリチウム電池が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 明石 寛之
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72)発明者 竹森 信一
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社第2研究所内
(72)発明者 世界 孝二
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 小澤 仁
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社第2研究所内
(72)発明者 中島 薫
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72)発明者 辛島 修一
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社第2研究所内